Série E
N° d'ordre :
30

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Mlle A. SERRES
Assistante à l'Institut de Physique.

1re THÈSE. — Recherches sur les moments atomiques.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 4 DECE 1931 **1931 devant la Commission d'examen**

MM. P. WEISS..... *Président.*
L. HACKSPILL..... } *Examinateurs.*
G. FOEX..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1931

Série E
N° d'ordre :
30

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Mlle A. SERRES
Assistante à l'Institut de Physique.

1re THÈSE. — Recherches sur les moments atomiques.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le **1931 devant la Commission d'examen**

MM. P. WEISS..... *Président.*
L. HACKSPILL..... } *Examinateurs.*
G. FOEX..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1931

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Doyen ..... E. ROTHÉ, Professeur de Physique du Globe.

Doyens honoraires. E. BATAILLON, P. Th. MULLER.

Professeurs honoraires..... FRÉCHET, G. FRIEDEL, GAULT, GIGNOUX, H. VILLAT.

Professeurs.....

G. VALIRON	Analyse supérieure.
P. WEISS.....	Physique générale.
H. OLLIVIER.....	Physique générale.
L. HACKSPILL....	Chimie minérale.
E. TOPSENT.....	Zoologie et Anatomie comparée.
C. HOUARD	Botanique.
E. TERROINE.....	Physiologie générale.
J. DE LAPPARENT	Minéralogie et Pétrographie.
E. CHATTON	Biologie générale.
R. THIRY	Mécanique rationnelle.
G. CERF.....	Calcul différentiel et intégral.
G. DUBOIS.....	Géologie et Paléontologie.
G. RIBAUD	Physique expérimentale.
P. FLAMANT.....	Mathématiques générales.
E. CORNEC	Chimie générale
M. FAILLEBIN....	Chimie organique.
A. DANJON.....	Astronomie.
P. de BEAUCHAMP.	Biologie générale.
L. BOUNOURE....	Zoologie.
G. FOEX	Physique générale.
H. CHERMEZON...	Botanique.
G. REMPP	Physique du Globe.
R. ROMANN	Chimie physique et électro-chimie.
J. LACOSTE.....	Physique du Globe.
H. MILLOUX.....	Mathématiques.

Maîtres de conférences .....

Ch. STAEHLING...	Chimie appliquée.
G. HUGEL.....	Chimie du Pétrole.
H. WEISS.....	Physico-Chimie du Pétrole.
P. SOLEILLET....	Physique mathématique.
R. BONNET.....	Physique et Chimie biologiques.
J. JUNG.....	Géologie du Pétrole.
A. ROUSSEL.....	Mathématiques générales.
A. CHRÉTIEN	Chimie appliquée.
J. MARESQUELLE.	Botanique.
N	Minéralogie.

Secrétaire ..... G. CUVIER

R.UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548008_0064

A Monsieur Pierre WEISS

Membre de l'Institut

Professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg

Très reconnaissant hommage.

RECHERCHES SUR LES MOMENTS ATOMIQUES

Par Mlle A. SERRES.

INTRODUCTION

Ce travail est consacré en grande partie à la détermination précise de constantes de Curie de paramagnétiques ou de ferromagnétiques au-dessus du point de Curie.

De la connaissance de la constante de Curie résulte celle du moment magnétique du porteur de magnétisme : ion ou atome. La constante de Curie est proportionnelle au carré du moment élémentaire.

Mais le coefficient de proportionalité varie suivant la doctrine adoptée. Dans la théorie classique de Langevin on a :

$$C = \frac{\sigma_0^2}{3R}, \qquad (1)$$

où σ_0 est le moment de l'atome-gramme.

R la constante des gaz.

C la constante de Curie atomique.

Deux raisons expérimentales viennent à l'appui de cette théorie. D'abord la commune mesure des moments atomiques calculés au moyen de cette formule est très exactement la même que celle des moments ferromagnétiques déterminés par la saturation absolue. On ne conçoit pas comment l'application de cette formule, si elle était fausse, donnerait le

même résultat qu'une détermination qui en est indépendante. Cette commune mesure est le magnéton expérimental, $\mu_e = 1125{,}6$, dont nous nous servirons comme d'une unité pratique des moments atomiques et qui est approximativement égal à la cinquième partie du magnéton de Bohr.

En outre, l'ensemble des résultats obtenus au moyen de la formule classique présente certaines régularités significatives. Ainsi, on trouve fréquemment pour la même substance chimique des états divers dans lesquels les moments élémentaires diffèrent les uns des autres d'un petit nombre de magnétons ou de demi-magnétons. Dans ce travail nous rencontrerons quelques exemples nouveaux de cette propriété (1). Cette particularité qui ne peut être due au hasard ne se retrouverait pas si l'on adoptait un des autres modes de calcul qui ont été proposés et dont il nous reste à parler.

Les théories quantiques de l'aimantation paramagnétique consistent dans la transposition des propriétés des substances extrêmement diluées qu'étudie l'analyse spectrale, aux substances en général denses sur lesquelles portent les mesures d'aimantation.

Les moments atomiques des gaz très dilués résultent de l'étude du phénomène de Zeeman. Pour une telle substance la relation entre la constante de Curie et la saturation absolue est, d'après Sommerfeld (2).

$$C = \frac{\sigma_0^2}{3R} \frac{j+1}{j}, \tag{2}$$

où j est le nombre des quanta internes.

σ_0 lui-même est donné par :

$$\sigma_0 = g j \mu_B, \tag{3}$$

(1) Chap. II, p. 25 et chap. III, p. 45.
(2) *Zeits. für Phys.*, **19**, 1923, p. 221.

où g est le facteur de Landé et :

$$\mu_B = \frac{Nh}{4\pi}\,\frac{e}{m},$$

le magnéton de Bohr. De sorte que :

$$C = \frac{g^2\mu_B^2}{3R}\,j(j+1). \tag{4}$$

Cette formule est générale. Les différentes théories du paramagnétisme diffèrent par les hypothèses particulières, qui ont été faites sur la présence de tel ou tel état spectroscopique ou de plusieurs de ces états en équilibre statistique.

Une hypothèse déterminée étant faite, le mode naturel de contrôle consisterait dans le calcul de la constante de Curie à partir des nombres quantiques et sa comparaison avec la valeur expérimentale. On a adopté assez généralement une manière de faire différente, mais équivalente. On calcule le nombre de magnétons expérimentaux n que, dans l'hypothèse spectrale admise, on devrait trouver, en appliquant la formule classique et on compare le résultat de ce calcul avec le nombre n déduit de l'expérience au moyen de la formule classique. Le moment $n\mu_e$ est, à cause du mode de calcul adopté, $\sqrt{3RC}$ et en remplaçant cette quantité par (4) on a :

$$n = \frac{\mu_B}{\mu_e}\,g\sqrt{j(j+1)}. \tag{5}$$

Si la formule classique est exacte n mesure le moment vrai, si elle ne l'est pas, n mesure un moment conventionnel utilisé pour la confrontation de l'expérience et de la théorie.

Dans le cas des ions des terres rares (1) le résultat du calcul quantique côtoie l'expérience d'une manière remarquable. Pour les ions de la famille du fer, malgré diverses tentatives, la représentation de l'ensemble des faits n'a pu être obtenue

(1) Hund. *Zeit. für Physik*, 33, 1925, p. 361.

même d'une manière approximative. Deux résultats partiels, relativement satisfaisants, indiquent les points sur lesquels il y a lieu de faire porter un contrôle expérimental plus précis.

Dans la première partie de la famille du fer, pour des nombres atomiques effectifs allant de 18 à 23, l'hypothèse primitive de Sommerfeld sur la présence de l'état S, ou l'hypothèse équivalente de D. M. Bose (1) qui attribue le paramagnétisme

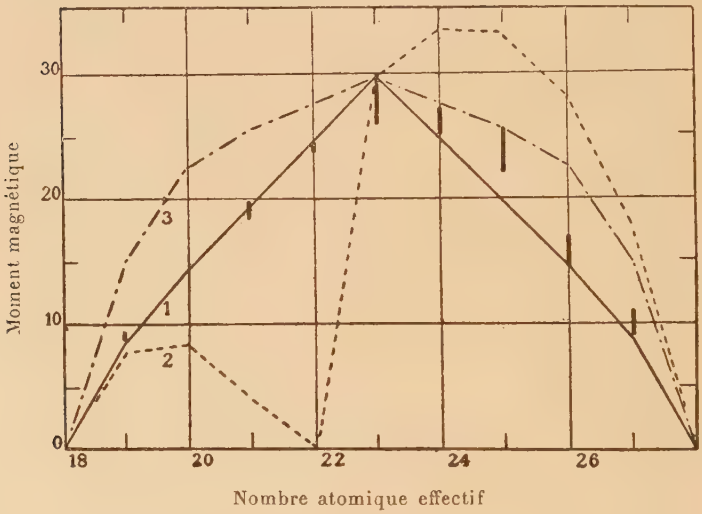


Fig. 1. — Moments magnétiques calculés et observés d'après E. C. Stoner.

Courbe 1 ——— $p = 4{,}97\sqrt{4s(s+1)}$ (Bose)
Courbe 2 — — — $p = 4{,}97\, g\sqrt{j(j+1)}$ (Hund)
Courbe 3 —·—·— $p = 4{,}97\sqrt{4s(s+1) + l(l+1)}$ (Van Vleck).
Les petits traits verticaux représentent les valeurs observées.

au seul pivotement et non au mouvement orbital, donne les moments dominants d'une manière approximativement exacte. D'autre part, dans toute la famille, du nombre ato-

(1) D. M. Bose. *Zeit. für Physik*, **43**, 1927, p. 864.

mique effectif 18 à 28, les moments sont compris approximativement entre les limites données par Stoner (1) et par Van Vleck (2). La limite inférieure coïncide avec la courbe des moments de pivotement seul (fig. 1), la courbe supérieure correspond à l'existence des moments de pivotement et orbitaux dans un état de couplage lâche.

Les deux moments exactement connus de l'ion $V^{\prime\prime\prime}$ (3) égaux à 8 et 9 magnétons (à l'abscisse 19) sont en opposition avec l'hypothèse de l'état S d'après laquelle on attend le moment de 8,6 magnétons. Le moment 8 magnétons est aussi en dehors des limites prévues. Pour les abscisses 20, 21, 22 les données permettant de faire le contrôle d'une manière sûre font défaut. Mais l'état des choses que l'on rencontre à l'abscisse 23, milieu du diagramme, est particulièrement caractéristique. Ici l'état S donne un moment de 29,4 magnétons qui devrait se rencontrer seul, les limites inférieure et supérieure étant confondues. L'expérience donne aussi bien pour l'ion $Mn^{\prime\prime}$, que pour l'ion $Fe^{\prime\prime\prime}$, le moment dominant égal à 29,0 magnétons et dont l'écart avec le nombre théorique dépasse de beaucoup l'erreur expérimentale possible. Mais on connaît encore deux autres moments bien déterminés de $Mn^{\prime\prime}$, celui de 28,0 et 30,0 (4) magnétons Pour $Fe^{\prime\prime\prime}$ aussi on a la certitude de l'existence de plusieurs moments différents. Les faits observés à l'abscisse 23 sont donc en contradiction avec la théorie. Il semble qu'il soit relativement facile de procéder à un contrôle analogue à l'abscisse 21, par l'étude des moments de $Cr^{\prime\prime}$, où la théorie de l'état S donne un moment de 19,2 magnétons et les résultats de mesures d'aimantation encore peu étendues rendent probable le moment de

(1) Stoner. *Phil. Mag.*, 8, 1929, p. 250.

(2) Van Vleck. *Phys. Rev.*, 29, 1927, p. 727; 30, 1927, p. 31; 31, 1928, p. 587.

(3) N. Perrakis. *Journal de Physique*, VIII, 1927, p. 473.

(4) G. Foex et Mlle A. Brunet. *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 443.

19,0 magnétons. Tel est l'objet de la partie de ce travail consacré à l'étude des composés chromiques.

L'expérience a prouvé que différentes circonstances peuvent amener un ion à présenter divers états magnétiques. J'ai étudié le sulfate de cobalt anhydre dans différents états de cristallisation, et j'ai cherché si les changements de structure produisaient des variations du moment de l'ion Co''.

L'étude des ferrites et de quelques composés isomorphes, dans la région paramagnétique, a été entreprise pour préciser le rôle de chacun des atomes dans la production du moment. Elle a montré que, pour un ion déterminé, le moment ne dépend pas seulement de la nature du réseau, mais aussi des atomes non magnétiques voisins.

Ce mémoire comprend quatre chapitres :

I. Méthode expérimentale et précision des mesures.
II. Etude des sulfates de cobalt anhydres.
III. Etude de quelques sels de chrome.
IV. Etude du sesquioxyde de fer et des ferrites.

Qu'il me soit permis d'exprimer ma profonde reconnaissance à M. Pierre Weiss qui m'a donné l'idée de ce travail et la possibilité de l'exécuter; je lui dois de précieux et bienveillants encouragements.

Je prie M. G. Foëx d'accepter ici l'expression de ma vive gratitude, pour les conseils dont il m'a aidé pendant toute la durée de mes recherches, et qui m'ont été d'un bien précieux secours.

Je remercie bien vivement M. H. Ollivier pour l'intérêt très bienveillant qu'il m'a toujours témoigné.

J'adresse également l'expression de mes vifs remerciements à M. L. Hackspill qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire pour la partie chimique de mes recherches.

CHAPITRE PREMIER

Méthode expérimentale et précision des mesures.

Le but de ce travail est de déterminer, avec une *grande précision*, quelques moments atomiques à partir des constantes de Curie C obtenues expérimentalement. La variation du coefficient d'aimantation χ d'une substance paramagnétique avec la température T est représentée par la loi de Weiss :

$$\chi(T - \theta) = C.$$

Pour connaître C avec précision, trois conditions sont absolument nécessaires :

1° Grande pureté des substances étudiées.

2° Détermination très précise des susceptibilités χ en valeur absolue, dans un intervalle de températures suffisant.

3° Connaissance exacte des températures.

1° *Pureté des substances.* — De faibles quantités d'impuretés chimiques peuvent fausser la valeur de χ et l'allure de sa variation thermique. D'autre part, la teneur en élément magnétique d'une substance intervient directement dans le calcul de la constante de Curie moléculaire C_m. Il est indispensable de ne faire de détermination que sur des produits purs, de composition exactement connue. J'indiquerai dans chaque cas les précautions que j'ai prises à ce sujet pour chaque substance étudiée.

2° *Mesure de* χ. — Les mesures de susceptibilité ont été faites par la méthode d'attraction dans un champ non uni-

forme à l'aide d'un appareil à translation du type décrit par MM. Foëx et Forrer (1).

La force à laquelle est soumise une masse m de substance de susceptibilité χ est, dans la direction ox perpendiculaire au champ H :

$$f = m\chi \mathrm{H} \frac{\partial \mathrm{H}}{\partial x} .$$

La force f_0 exercée sur une masse m_0 d'un corps de susceptibilité connue χ_0 placée dans la même région est de même :

$$f_0 = m_0 \chi_0 \mathrm{H} \frac{\partial \mathrm{H}}{\partial x} .$$

La mesure de χ se réduit à la comparaison des forces f et f_0 :

$$\chi = \chi_0 \frac{m_0}{m} \cdot \frac{f}{f_0} .$$

Cette comparaison se fait par une méthode de zéro : on compense les attractions produites sur la substance et le corps étalon par une force directement opposée et d'intensité réglable à volonté : on utilise à cet effet un dynamomètre composé d'un aimant permanent fixe et d'une bobine fixée à l'équipage mobile portant la substance à étudier.

Le corps étalon choisi a été le pyrophosphate de manganèse anhydre, dont MM. Foëx et Forrer ont déterminé la susceptibilité à la température ordinaire : $\chi_0 = 103{,}1 . 10^{-6}$ à $16^0 1$ par comparaison avec l'eau ($\chi_{H^2O} = -0{,}720 . 10^{-6}$ à 20^0).

M. F. Birch (2) a contrôlé cet étalonnage en comparant le ferricyanure de potassium, d'une part au pyrophosphate de manganèse, et d'autre part à l'eau.

L'étude de la variation thermique de l'aimantation du

(1) G. Foëx et R. Forrer. *Journal de Physique*, VII, 1926, p. 180.
(2) Mlle P. Collet et M. F. Birch. *Comptes rendus*, 187, 1928, p. 35.

pyrophosphate de manganèse a été faite par Mlle Brunet et M. G. Foëx (1) qui ont établi pour cette substance la loi :

$$\chi_m(T + 23) = 4{,}570$$

entre — 80° C. et + 500° C.

Dans la méthode employée, la mesure des susceptibilités χ est réduite à la détermination de l'intensité i du courant qu'il faut faire passer dans la bobine du dynamomètre pour ramener l'équipage mobile dans la position qu'il occupait avant l'établissement du champ magnétique dans l'entrefer de l'électro-aimant : dans un même champ, χ est proportionnel à i si les forces magnétiques f sont faibles. Dans mes mesures, i a toujours été compris entre 1 et 10 milliampères ; dans ces conditions le rapport $\frac{i}{f}$ est constant à moins de 1 millième près.

La position de l'équipage mobile est repéré à l'aide d'un miroir par la méthode habituelle de Poggendorff : le déplacement du spot lumineux correspondant à l'attraction, dans le dispositif adopté, a toujours été supérieur à 25 cm. de l'échelle ; le retour à la position d'équilibre, après compensation de l'attraction peut être apprécié à moins de 1/4 de millimètre près sur l'échelle soit donc avec une précision sur la lecture supérieure à 1 o/oo. Le déplacement du spot était en général bien supérieur (il pouvait atteindre 1 m. ou même 2 m.) ; la précision dans cette lecture a donc toujours été de quelques dix-millièmes.

Le courant de compensation i est mesuré par la différence de potentiel aux bornes d'une résistance étalon en manganine de 100 ohms intercalée dans le circuit de la bobine, au moyen d'un potentiomètre.

Suivant les forces à compenser, i variait de 1 à 10 milliampères ; les différences de potentiel mesurées variaient

(1) Mlle A. Brunet et M. G. Foëx. *Comptes rendus*, **184**, 1927, p. 443.

donc de 0,1 à 1 volt. La sensibilité du potentiomètre est telle que, une variation de i de 1 microampère, soit 1 millième de la valeur la plus faible observée, donne un déplacement du spot lumineux sur l'échelle de 1 cm. environ. La lecture de i pouvait être faite avec une précision dépassant le dix-millième.

D'autre part, j'avais étalonné soigneusement le potentiomètre et tracé une courbe des corrections à apporter aux lectures, dans toute l'étendue de la graduation ; cette courbe a été, du reste, vérifiée plusieurs fois au cours des mesures, ainsi que l'élément Weston servant au réglage du potentiomètre qui a été trouvé très constant avec la valeur $E = 1^{v}0183$ à 18^{0}.

Pour les mesures, les substances étaient enfermées dans des ampoules de quartz transparent, scellées au chalumeau oxhydrique (1) : suivant l'ordre de grandeur de la susceptibilité massique et la quantité de substance que je possédais, j'ai utilisé soit des ampoules cylindriques de 8 mm. de diamètre et 10 mm. de hauteur environ, soit des ampoules sphériques de volume moindre (diamètre 8 mm. environ) : la comparaison se faisait, dans chaque cas, avec une ampoule remplie de pyrophosphate de manganèse, de même forme et de mêmes dimensions. Les sels de chrome, surtout à l'état hydraté, ont une aimantation spécifique faible ; il convient donc de faire porter les mesures sur une masse suffisamment grande de substance, et j'ai utilisé dans ce cas des ampoules cylindriques : un volume égal de pyrophosphate de manganèse a une aimantation plus de 10 fois plus grande à la température ordinaire : j'ai préparé, comme

(1) Pour éviter l'altération des substances pendant cette opération, l'ampoule était protégée du rayonnement de la flamme par du papier buvard humide et une feuille de clinquant ; seul émergeait le col de l'ampoule, vide de substance et long de 15 à 20 mm. Le contenu de l'ampoule ne s'échauffait pas pendant l'opération.

ampoules étalons pour ces mesures, deux ampoules cylindriques contenant environ un cinquième de pyrophosphate de manganèse et quatre-cinquièmes de quartz pilé, les masses des deux constituants du mélange étant soigneusement mesurées. A cette occasion, j'ai déterminé la susceptibilité diamagnétique du quartz fondu, par comparaison avec l'eau, et je l'ai trouvée après correction de l'action de l'air, égale à : $\chi_{quartz} = -0{,}345 . 10^{-6}$ à 18°.

P. Curie (1) a mesuré la susceptibilité du quartz cristallisé et il donne la valeur : $\chi = -0{,}441 . 10^{-6}$ rapportée à : $\chi_{H^2O} = -0{,}79 . 10^{-6}$. En ramenant la détermination de Curie à $\chi_{H^2O} = -0{,}72 . 10^{-6}$ on obtient la valeur : $\chi_{quartz} = -0{,}402 . 10^{-6}$ qui n'est pas très éloignée de celle que j'ai déterminée.

J'ai pu avec cette valeur calculer aussi la correction relative au quartz des ampoules, à apporter à toutes les mesures : cette correction peut aussi être mesurée directement sur l'ampoule avant le remplissage.

Une autre correction doit être faite : celle qui est relative à l'action du champ sur le support de l'ampoule ; la portion de ce support qui se trouve dans le champ est en quartz ; une détermination, à la température ordinaire, de la répulsion produite par le champ, suffit pour toutes les mesures.

Toutes mes mesures au-dessus de 0° C. ont été faites dans l'air : la correction qui en résulte a toujours été bien inférieure au millième ; je l'ai donc négligée.

Il y a lieu de corriger les coefficients d'aimantation mesurés sur un sel :

1° du diamagnétisme de l'anion,

2° du diamagnétisme des molécules d'eau, si le sel est hydraté,

3° du diamagnétisme sous-jacent de l'atome porteur de moment.

(1) P. Curie. *Ann. de Chim. et de Phys.* (VIII), 5, 1895, p. 289.

Les diamagnétismes des anions ont été déduits des mesures de Pascal (1) ; pour l'eau je me suis servie de la valeur $\chi = -0{,}720.10^{-6}$. Le diamagnétisme sous-jacent de l'atome magnétique a été pris égal à -18.10^{-6} qui est la valeur moyenne des diamagnétismes atomiques des éléments qui encadrent ceux de la famille du fer dans le système périodique.

Toutes les susceptibilités magnétiques figurant dans les tableaux de résultats expérimentaux (Chapitres II, III et IV) ont été corrigées de cette façon : les valeurs données χ_{at} représentent les susceptibilités paramagnétiques rapportées à un seul atome porteur de moment.

J'ai toujours utilisé dans l'électro-aimant un courant de 60 ampères : le champ au maximum d'attraction, dépassait dans ce cas 8 000 gauss, pour un écartement de 2,5 cm. des pièces polaires. Le courant, lu sur un ampèremètre de précision Siemens et Halske, était maintenu constant à moins de 1/50 ampère ; au voisinage de cette valeur du courant d'excitation, le fer étant presque saturé, une variation de cet ordre ne change pas l'attraction de plus de quelques dix millièmes. Il y a lieu de rappeler que la forme des pièces polaires a été choisie de manière à rendre les attractions uniformes dans une région étendue autour du maximum : les petites différences de volume et de forme qui existent entre les diverses substances étudiées ne produisent pas d'erreur sensible.

D'après ce qui précède, on peut estimer que l'erreur sur la détermination des coefficients d'aimantation ne dépasse pas 1 o/oo pour les valeurs élevées de χ et 2 o/oo pour les χ faibles. Pour justifier cette évaluation, je vais donner quelques exemples de valeurs mesurées :

1° Deux échantillons, de masses différentes d'alun de chrome, provenant de la même préparation ont donné :

(1) Pascal. *C. R.*, 173, 1921, p. 144.

Masse de substance	Température	χ
0,7742	19°1 C.	$12{,}770.10^{-6}$
0,6981	19°1 C.	$12{,}776.10^{-6}$

Les mesures concordent donc à environ 1/2 millième près.

2° Les déterminations de la constante A de l'appareil (1), à quelques mois d'intervalle, à l'aide d'une même ampoule de pyrophosphate de manganèse, donnent aussi une idée de la sûreté des mesures.

Date	Températures	Courant de compensation	A
20 novembre. .	14°2	0,8237	$20{,}39.10^{-6}$
19 février. . .	8°8	0,8386	$20{,}38.10^{-6}$
22 avril . . .	16°1	0,8186	$20{,}38.10^{-6}$

3° *Mesure des températures.* — Le chauffage des substances est obtenu au moyen d'un four électrique à résistance (MM. Foëx et Forrer, *loc. cit.*). Les températures sont repérées au moyen d'un couple de nichrome des aciéries d'Imphy (ATE — BTE) soudé à la cloche d'argent qui, dans le four uniformise la température de la région où se trouve la substance. Il est étalonné par comparaison avec un couple argent-constantan (2) formé de fils de 0,3 mm. de diamètre, dont la soudure et les 2 cm. des fils voisins avaient été introduits dans une ampoule de quartz, placée dans le four, à l'endroit que devaient occuper les substances pendant les mesures. La sensibilité du couple était de 35 microvolts par

(1) Les susceptibilités s'obtiennent à partir de la constante A par la formule $\chi = A\frac{i}{m}$, i étant le courant de compensation lu au potentiomètre et m la masse de substance en expérience.

(2) Ce couple avait été comparé, de 0° à 560°, avec un couple étalonné par la Reichsanstalt, puis contrôlé au moyen des deux points fixes : eau bouillante et point de fusion du zinc ; dans ces deux cas l'écart avec la courbe tracée n'a pas atteint 1/10 de degré.

degré au voisinage de la température ordinaire et seulement de 31,5 microvolts vers 750° C.

Le même potentiomètre servait pour les mesures de températures et celles du courant de compensation : la sensibilité utilisée était telle, qu'entre 0° et 450° C. on pouvait apprécier le 1/2 microvolt ; au-dessus de 450° la lecture était faite à 5 microvolts près. Donc les températures peu élevées étaient lues à moins de 1/20e de degré, et les températures au-dessus de 450° C. à moins de 1/5e de degré.

D'autre part il est possible de maintenir la température constante dans le four, pendant le temps nécessaire à une mesure, à moins de 1/10e de degré jusque vers 200° C. ; la variation augmente avec la température et peut atteindre 1/3 de degré au-dessus de 700° C.

En résumé, on peut estimer, que les températures peu élevées sont connues au 1/10 de degré ; aux températures élevées l'erreur commise n'atteint pas le demi-degré.

Basses températures. — Pour les mesures aux basses températures, le four électrique est remplacé par une étuve (fig. 2) constituée par un vase cylindrique en laiton V de 22 mm. de diamètre et 21 cm. de longueur, ouvert dans le haut et dont le fond est traversé par un tube T de 14 mm. de diamètre et 70 mm. de longueur fermé à la partie supérieure.

La partie inférieure du tube T pénètre dans un bouchon d'ébonite sur lequel repose le vase V.

Le mélange réfrigérant remplit le vase V, et entoure ainsi le tube T qui coiffe l'ampoule A de substance à étudier. L'ensemble de l'étuve est isolé thermiquement de l'extérieur par un vase Dewar D, ouvert à la partie inférieure, et qui recouvre le vase V et le bouchon d'ébonite. Un courant d'hydrogène sec arrive dans le bas du tube T ; à la température de l'air liquide, il est impossible de faire les mesures dans l'air, l'oxygène devenant fortement paramagnétique ; d'autre part

l'hydrogène très bon conducteur de la chaleur, égalise rapidement les températures à l'intérieur du four. L'hydrogène doit être sec pour éviter le dépôt de givre tant à l'intérieur de

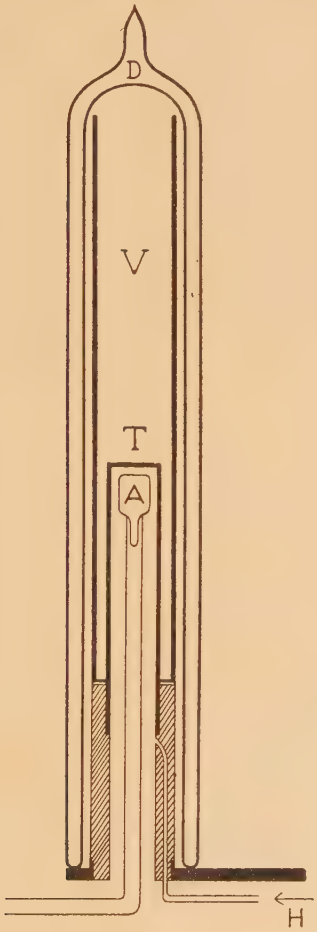


Fig. 2.

l'étuve que dans le tuyau amenant le gaz : pour cela on fait traverser au gaz des flacons desséchants et un tube de cuivre plongeant dans un récipient contenant de l'air liquide.

Avec ce dispositif les rentrées de chaleur sont très faibles : une fois l'ensemble de l'appareil refroidi et le vase V rempli d'air liquide, la température reste constante à l'intérieur de l'étuve pendant environ une heure ; le temps nécessaire pour refroidir la substance et faire une mesure ne dépasse guère un quart d'heure.

La substance dans l'étuve ne prend pas exactement la température du mélange réfrigérant : on mesure la température exacte de la substance par un étalonnage magnétique (1) : le sulfate de gadolinium hydraté $Gd^2(SO^4)^3$, $8H^2O$ est fortement paramagnétique et suit la loi de Curie jusqu'aux plus basses températures explorées (2). Deux mesures de susceptibilité faites sur une ampoule remplie de ce sel : une à la température ordinaire T_0 mesurée avec soin, et une avec l'étuve remplie de mélange réfrigérant, permettent de calculer la température T_1 prise par la substance dans ces conditions :

$$\frac{T_1}{T_0} = \frac{\chi_0}{\chi_1} .$$

Le degré de pureté du sulfate de gadolinium influe peu sur l'exactitude des mesures de températures, les sulfates hydratés des terres rares voisines suivant aussi la loi de Curie.

Cette détermination est faite à chaque séance de mesures, la composition et la température du mélange réfrigérant n'étant pas toujours les mêmes.

La substance est toujours un peu moins froide que le mélange réfrigérant : cette différence est voisine de 2^0 avec l'air liquide et seulement de l'ordre de 1^0 avec le mélange neige carbonique et acétone.

Au cours d'une même séance de mesures la température

(1) L'étuve et le repérage magnétique des températures ont été imaginés par M. G. Foëx.

(2) K. Onnes et Perrier. *Comm. Leiden*, n° 122 et *Akad. Amsterdam*, mai 1911.

de l'étuve reste constante : ainsi j'ai obtenu, avec l'air liquide, au début et à la fin d'une séance, des attractions sur l'ampoule de sulfate de gadolinium mesurées par :

0,8269 et 0,8267.

L'attraction est mesurée à moins de 1 o/oo près ; on peut donc être certain de déterminer la température (voisine de 90° abs.) à au moins 1/10e de degré près.

La précision a toujours été un peu moins bonne avec la neige carbonique, probablement parce que l'équilibre de température s'établit moins bien entre l'étuve et le mélange réfrigérant.

De ce qui précède on déduit immédiatement, que pour les sels qui ne pouvaient pas être chauffés (sels hydratés) l'intervalle de température dans lequel ils étaient étudiés, soit environ 200° (entre — 180° et + 20° C.) était connu à au moins 2/10e de degré près, soit 1 o/oo en valeur relative.

Au-dessus de la température ordinaire, pour les sels anhydres, on obtenait la même précision en explorant un intervalle de 400° environ.

Détermination du moment atomique. — Les moments ont été calculés à partir des constantes de Curie par la formule de Langevin :

$$\sigma_0 = \sqrt{3RC_m},$$

où σ_0 est le moment de la molécule-gramme,

C_m la constante de Curie moléculaire,

et R la constante des gaz parfaits ($R = 8.315.10^7$ C. G. S.).

Le magnéton-gramme [1] étant égal à 1125,6 le moment atomique est donné par :

$$n = \frac{\sigma_0}{1125,6}$$

ou :

$$n = 14,033\sqrt{C_m}.$$

(1) P. Weiss et R. Forrer. *Ann. de Phys.*, XII, 1929, p. 314.

Entre deux températures T_1 et T_2, auxquelles sont mesurées, sur une substance, les susceptibilités χ_1 et χ_2, la constante de Curie est donnée par :

$$C = \frac{T_2 - T_1}{\frac{1}{\chi_2} - \frac{1}{\chi_1}} .$$

Nous avons vu, aux paragraphes précédents, que $(T_2 - T_1)$ est connu dans mes expériences à environ 1 o/oo près ; et que l'erreur sur χ_1 et χ_2 ne dépasse pas 1 ou au plus 2 millièmes, l'erreur relative sur $\left(\frac{1}{\chi_2} - \frac{1}{\chi_1}\right)$ ne dépasse pas 2 à 3 o/oo : il s'ensuit que, pour une substance pure, C sera déterminé à 4 o/oo près, et souvent avec une précision supérieure ; et n au moins à 2 o/oo près.

La précision sur le moment n *sera supérieure à 2 o/oo* : dans le cas des sulfates de cobalt étudiés ($n = 26$) l'erreur absolue pourra être de $\pm$ 0,05 magnétons, pour les sels de chrome ($n = 19$) l'erreur absolue pourra atteindre $\pm$ 0,04.

Les quelques exemples suivants montrent que cette précision a bien été atteinte :

trois échantillons de sulfate de cobalt hexagonal, de moment 25 2/3 ont donné les trois valeurs :

25,70 ; 25,68 ; 25,70

trois échantillons d'un même sulfate de chrome hydraté ont donné :

19,02 ; 19,02 ; 19,02.

CHAPITRE II

Sulfates de cobalt anhydres.

Le sulfate de cobalt anhydre peut être obtenu dans différents états cristallins suivant le mode de déshydratation employé.

1° Par calcination du sel hydraté on obtient un sulfate anhydre, considéré jusqu'ici comme amorphe. Le départ de la dernière molécule d'eau se produit vers 260°, et la décomposition du sel ne commence que vers 800°. Par calcination au rouge sombre (vers 600°) on obtient rapidement un sel parfaitement déshydraté : c'est un des procédés les plus sûrs utilisé pour le dosage du cobalt (1).

2° Etard (2) a obtenu un sel anhydre cristallisé en prismes hexagonaux bipyramidés, en dissolvant le sulfate hydraté dans l'acide sulfurique concentré et bouillant ; le sulfate anhydre hexagonal précipite par refroidissement ; ces cristaux, après décantation de la solution, sont calcinés au rouge sombre pour chasser l'acide sulfurique restant ; on obtient ainsi une poudre cristalline rouge violacé.

3° Klobb (3) et Lachaud et Lepierre (4) ont obtenu un sulfate anhydre cristallisé en octaèdres par évaporation d'une solution de sulfate hydraté dans du bisulfate d'ammoniaque fondu ; les cristaux obtenus sont rouge foncé.

(1) Treadwell-Boll. *Analyse quantitative*, 2e édition, p. 133.
(2) Etard. *Comptes-Rendus*, 87, 1878, p. 602.
(3) Klobb. *Comptes-Rendus*, 114, 1892, p. 836.
(4) Lachaud et Lepierre. *Bull. Soc. chim. Paris*, 7, 1892, p. 600.

J'ai préparé plusieurs échantillons de ces différentes sortes de sulfate anhydre, tous à partir d'un même sulfate hydraté, pur, exempt de nickel, provenant de la maison Kahlbaum.

I. **Sulfate calciné**. — J'ai fait deux préparations de cette variété de sulfate : la calcination dans les deux cas a été faite au rouge sombre.

Les résultats des mesures (1) résumés dans le tableau I conduisent avec certitude au moment $n = 26$ magnétons pour l'ion Co'' et à un point de Curie assez fortement négatif, voisin de -50^{0} absolus.

Cet état à 26 magnétons est très stable : les mesures reprises 4 ans plus tard sur le même échantillon ont donné les mêmes résultats.

Ce moment élevé de l'ion cobalteux que j'avais signalé en 1925 (2) a été retrouvé dans les mêmes conditions par M. A. Chatillon (3). Cet auteur a montré que par calcination au voisinage de 400^{0} du sulfate hydraté, on obtient un sulfate anhydre à 25 magnétons : par calcination au rouge sombre, on l'obtient dans l'état à 26 magnétons : ce sel en solution récemment préparé conserve ce moment, et ne reprend que lentement l'état normal à 25 magnétons.

Jackson et K. Onnes (4) ont étudié des sulfates doubles de cobalt et ammonium, de cobalt et potassium, de cobalt et rubidium, aux basses températures. Ils ont déterminé dans cette série d'expériences les moments suivants :

(1) Les valeurs de θ données dans les tableaux de mesures sont celles qui rendent minimum l'écart moyen des points expérimentaux avec la loi linéaire.

(2) Mlle A. Serres. *C. R.*, 181, 1925, p. 714.

(3) A. Chatillon. *Thèse Strasbourg*, 1927 et *Ann. de Phys.*

(4) Jackson et K. Onnes. *Proceedings of the Royal Society A*. 104, 1923, p. 671.

TABLEAU I. — *Sulfate de cobalt calciné.*

Echantillon	T° absolus	$10^6 . \chi_m$	$1/\chi_m$	θ calculé	$\chi_m(T - \theta)$	C_m	n
N° 1	280,6	10392	96,23	— 52°1 K	3,457	3,457	26,09
	364,6	8283	120,73		3,452		
	476,7	6545	152,8		3,461		
	539,3	5847	171,0		3,458		
	594,7	5334	187,5		3,450		
	635,3	5022	199,1		3,452		
	695,5	4630	216,0		3,461		
	728,6	4430	225,7		3,458		
	707,6	4551	219,7		3,457		
	659,6	4861	205,7		3,459		
	532,7	5906	169,3		3,454		
	280,7	10393	96,22		3,459		
N° 2	287,0	10308	97,01	— 44°9 K	3,421	3,425	25,97
	304,3	7782	128,3		3,418		
	536,2	5905	169,3		3,431		
	749,1	4311	232,0		3,423		
	749,8	4308	232,1		3,424		
	638,7	5007	199,7		3,423		
	463,4	6756	148,0		3,424		
	423,0	7332	136,4		3,430		

$CoSO^4$, Am^2SO^4, $6H^2O$ . . . . $n = 24,72$

$CoSO^4$, K^2SO^4, $6H^2O$ . . . . $n = 25,28$

$CoSO^4$, Rb^2SO^4, $6H^2O$ . . . . $n = 26,35$

Jackson (1) dans une autre série de mesures, également aux basses températures, sur un sulfate de cobalt et potassium a trouvé :

$CoSO^4$, K^2SO^4, $6H^2O$ . . . . . $n = 26,15$

Les moments élevés 26,35 et 26,15 donnés par ces auteurs indiquent qu'ils ont rencontré le même état à 26 magnétons de l'ion cobalteux que j'ai trouvé dans le sulfate de cobalt anhydre.

(1) JACKSON. *Trans. of the Roy. Soc. of London A.* 226, 1926, p. 107.

II. **Sulfate cristallisé en prismes hexagonaux.** — J'ai fait trois préparations de ce sulfate cristallisé. L'examen microscopique a montré, dans chaque cas, que la substance obtenue était homogène, entièrement cristallisée.

Après les mesures magnétiques, j'ai dosé électrolytiquement le cobalt contenu dans le sulfate des trois ampoules étudiées, en utilisant une cathode en toile de cuivre et une anode en fil de platine dans les conditions indiquées par Guzmán (1). Des essais préliminaires avec du sulfate calciné m'avaient montré que j'obtenais par cette méthode une précision de 2 à 3 o/oo.

Les résultats d'analyse ont été les suivants :

Tableau II

	Masse de sulfate	Masse de Co calculée	Masse de Co mesurée
Ampoule 1	0,6232	0,2370	0,2376
Ampoule 2	0,6478	0,2464	0,2458
Ampoule 3	0,7462	0,2838	0,2835

Le sulfate étudié était donc bien du sulfate anhydre et ne contenait pas d'excès d'acide sulfurique.

Les mesures magnétiques ont donné les résultats résumés dans le tableau III.

Le moment déterminé ici pour l'ion cobalteux est nettement fractionnaire et très voisin de 25 2/3. Cette différence de 1/3 de magnéton avec le nombre entier 26, très supérieure aux erreurs d'expérience, ne peut être attribuée à une impureté de la substance, le dosage nous ayant montré avec une précision suffisante que le sel étudié correspondait à la formule exacte $CoSO^4$. M. A. Chatillon (*loc. cit.*) a du reste retrouvé le même résultat dans les mêmes conditions.

(1) Guzmán. *Trabajos del Laboratorio de Investigaciones físicas*, nº 3, 1915.

TABLEAU III. — *Sulfate de cobalt hexagonal.*

Echantillon	T° absolus	$10^6.\chi_m$	$1/\chi_m$	θ calculé	$\chi_m(T-\theta)$	C_m	n
N° 1	296,4	10150	98,52	— 33°5 K	3,348	3,355	25,70
	468,2	6698	149,3		3,360		
	560,6	5655	176,8		3,360		
	654,9	4880	204,9		3,359		
	673,6	4748	210,6		3,357		
	718,1	4471	223,7		3,360		
	745,7	4311	232,0		3,359		
	781,2	4111	243,2		3,349		
	786,3	4095	244,0		3,357		
	834,6	3856	259,3		3,357		
	281,8	10652	93,88		3,358		
N° 2	288,1	10531	94,96	— 29°3 K	3,342	3,348	25,67
	535,2	5943	168,3		3,355		
	680,2	4722	211,8		3,350		
	761,6	4230	236,4		3,345		
	606,7	5260	190,1		3,345		
	458,1	6869	145,6		3,348		
	393,2	7945	125,9		3,357		
	332,2	9256	108,0		3,346		
	329,0	9531	104,9		3,348		
	435,8	7195	139,0		3,346		
N° 3	292,6	10097	99,04	— 39°9 K	3,357	3,354	25,70
	411,7	7429	134,6		3,355		
	527,7	5917	169,0		3,358		
	637,7	4948	202,1		3,352		
	496,6	6247	160,1		3,352		
	291,7	10102	98,99		3,350		

On peut trouver peut-être une explication de ce moment fractionnaire dans le réseau cristallin hexagonal de ce sel : deux atomes sur trois auraient des situations équivalentes dans la maille du réseau, le troisième aurait une situation différente. Le mode de préparation employé donnerait aux deux premiers le moment 26, le troisième conserverait le moment 25 qu'il a dans le sel hydraté ; le point de Curie est le même pour ces deux sortes de porteurs puisque la variation de $\frac{1}{\chi}$ en fonction de T est rectiligne.

J'ai vérifié que le sel hydraté ayant servi aux préparations de sel hexagonal donnait bien le moment habituel 25 magnétons. Les résultats des mesures résumés dans le tableau IV montrent, malgré le faible intervalle de température exploré, qu'il en est bien ainsi.

Tableau IV. — *Sulfate de cobalt hydraté.*

T° absolus	$10^6.\chi_m$	$1/\chi_m$	θ calculé	$\chi_m(T-\theta)$	C_m	n
283,9	9946	100,5		3,160		
294,0	9635	103,8		3,158		
317,5	8994	111,2		3,160		
338,1	8478	117,9	— 33°8 K	3,154	3,160	24,95
350,5	8228	121,5		3,162		
350,6	8222	121,6		3,160		

III. **Sulfate cristallisé en octaèdres.** — J'ai fait une seule préparation de cette troisième variété de sulfate cobalteux anhydre ; l'examen microscopique a montré que la substance obtenue était homogène ; et le dosage électrolytique a donné une masse de cobalt de 0 g. 2437 contenue dans 0 g. 6404 de sulfate ; le calcul donne pour cette masse de sulfate pur anhydre : 0 g. 2436 de cobalt. Le sel obtenu correspond donc exactement à la formule : $CoSO^4$.

Tableau V. — *Sulfate de cobalt octaédrique.*

T° absolus	$10^6.\chi_m$	$1/\chi_m$	θ calculé	$\chi_m(T-\theta)$	C_m	n
292,8	10167	98,36		3,441		
333,6	9039	110,6		3,428		
460,6	6773	147,6		3,429		
606,8	5252	190,4		3,427		
693,3	4656	214,8	— 45°7 K	3,440	3,429	25,98
758,0	4275	233,9		3,436		
720,6	4471	223,7		3,426		
719,7	4475	223,5		3,425		

Les mesures magnétiques (tableau V) conduisent encore pour ce sel à l'état à 26 magnétons, ce sulfate se comporte exactement comme le sulfate calciné au rouge sombre.

Conclusions. — Le sel cristallisé à $7H^2O$, clinorhombique, possède 25 magnétons. Le départ des sept molécules d'eau n'influe pas sur le moment (Chatillon); mais celui-ci augmente si la calcination est faite à température plus élevée ; le sulfate octaédrique possède 26 magnétons, le sulfate hexagonal 25 2/3.

M. R. Hocart a étudié aux rayons X, par la méthode des poudres, divers échantillons de ces substances. Les radiogrammes obtenus (planche I) montrent nettement que :

1° La structure cristalline du sulfate calciné à 400°, $n = 25$ magnétons (spectre n° 1) est différente de la structure du sel calciné au rouge sombre : $n = 26$ magnétons (spectre n° 2).

2° Le sulfate cristallisé en octaèdres, qui a aussi été calciné au rouge sombre au cours de sa préparation et possède 26 magnétons, donne un spectre identique à celui du sulfate à 26 magnétons ; donc dans ces deux préparations les structures cristallines sont les mêmes.

3° Le sulfate de cobalt possède un point de transformation vers 650° : le sel calciné au-dessus de cette température subit un retrait accompagné d'un changement de couleur; cette transformation n'influe pas sur le moment (Chatillon). Le spectre donné par un échantillon de sel ayant subi ce retrait (calciné à 700-750°) présente les mêmes raies que le spectre n° 2 du sulfate à 26 magnétons (calciné à 600°) mais un peu plus resserrées : le retrait de la substance, indiqué physiquement par une augmentation de densité, se manifeste dans le réseau cristallin par un resserrement des raies d'environ 1/300e.

On peut donc conclure que : tous les sulfates de cobalt anhydres sont cristallisés, mais que la structure cristalline de

ces substances varie avec le mode de préparation ; la variation de structure est en général accompagnée d'une variation de moment.

Représentation graphique. — La représentation graphique habituellement employée est celle de $\frac{1}{\chi}$ en fonction de T. M. P. Weiss (1) a imaginé un autre mode de représentation donnant une grande importance aux écarts systématiques ou accidentels à partir de la loi de Curie.

La loi générale du paramagnétisme :

$$\chi(T - \theta) = C$$

peut s'écrire aussi :

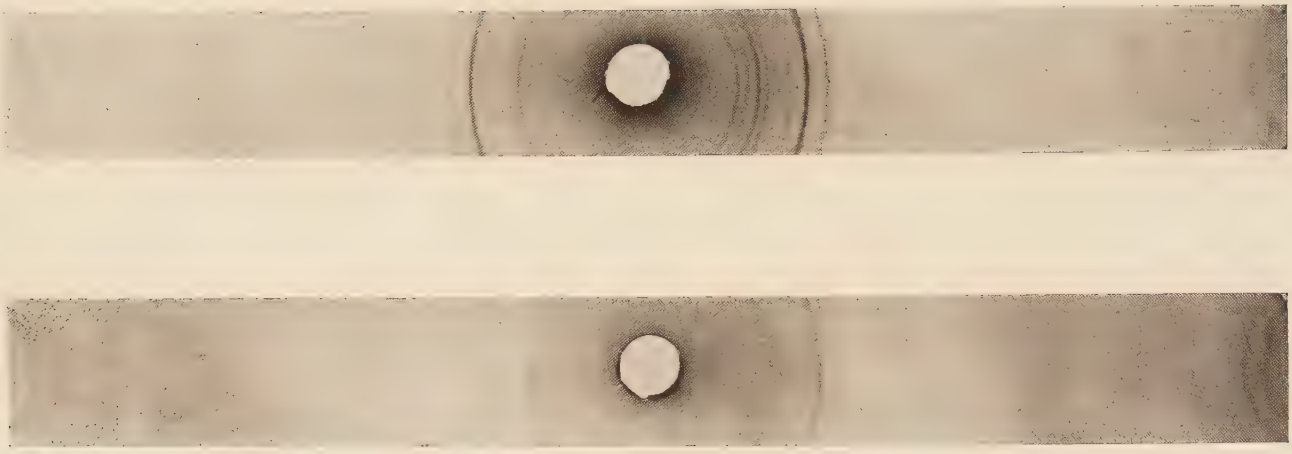
$$\frac{1}{\chi T} = \frac{1}{C} - \frac{n}{T}$$

où n est le coefficient du champ moléculaire $\left(n = \frac{\theta}{C}\right)$.

La représentation de $\frac{1}{\chi T}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ est une droite dont l'ordonnée à l'origine est $\frac{1}{C}$ et le coefficient angulaire $-n$; la loi de Curie (pour $\theta = 0$) est représentée par une parallèle à l'axe des $\frac{1}{T}$.

M. P. Weiss, appliquant ce mode de représentation plus sensible aux sulfates de cobalt anhydres, a obtenu des résultats identiques à ceux fournis par la représentation $\frac{1}{\chi} = f(T)$ et a confirmé l'existence des trois états annoncés par M. Chatillon et par moi, caractérisés par 25, 25 2/3 et 26 magnétons.

(1) P. Weiss. *Journal de Physique*, série VII, t. I, 1930, p. 1.



I

II

I SO^4Co 25 magnétons
II SO^4Co 26 magnétons

CHAPITRE III

Sels de chrome.

Les mesures sur les sels chromiques publiées jusqu'ici ne réunissent pas toutes les conditions nécessaires à une détermination précise du moment.

Ou, comme celles de Cabrera et Marquina [1], de J. Baltá Elías [2] et de Mme Cotton-Feytis [3], elles ne sont faites qu'à une seule température, ou comme celles de Ishiwara [4] et Honda et Ishiwara [5], elles sont trop peu précises Ces auteurs ont fait une étude thermomagnétique du chlorure et du sulfate chromiques anhydres, et des hydroxydes à 4 et 7 molécules d'eau : les graphiques $\left(\frac{1}{\chi}, T\right)$ représentant les résultats qu'ils ont obtenus, sont irréguliers et n'indiquent qu'un ordre de grandeur du moment, compatible avec le nombre 19.

Woltjer [6] a étudié, aux basses températures, un chlorure anhydre dans un autre état magnétique ($n = 17{,}9$ magnétons).

Les composés du chrome sont très nombreux, mais très fréquemment ils contiennent des ions complexes, qui intro-

(1) Cabrera et Marquina. *Anales de la Soc. Esp. de Física y Química*, XV, 1917, p. 199.

(2) Balta Elias. *Anales de la Soc. Esp. de Física y Química*, XVI, 1918, p. 467.

(3) Mme Cotton-Feytis. *Thèse*, Strasbourg, 1925.

(4) Ishiwara. *Sc. Rep.*, Tohoku Imp. Univ., 3, 1914, p. 303.

(5) Honda et Ishiwara. *Sc. Rep.*, Tohoku Imp. Univ., 4, 1915, p. 215.

(6) Woltjer. *Comm. Phys. Lab. Leiden*, 1926, n° 1736.

duisent souvent des erreurs de dosage. J'ai limité mon étude à quelques sels simples, très purs, et soigneusement dosés :

1° le chlorure chromique anhydre, et le chlorure chromique vert à 6 molécules d'eau ;

2° le sulfate chromique violet, le même sulfate déshydraté ;

3° l'alun de chrome et de potassium cristallisé, le même alun déshydraté.

J'ai également étudié quelques chromites par analogie avec les ferrites (voir chap. IV, p. 77) : ces composés contiennent également le chrome à l'état d'ion chromique Cr'''.

Quant aux sels chromeux, ils sont extrêmement altérables ; ils s'oxydent *instantanément* à l'air pour donner des sels chromiques. J'ai pu étudier un échantillon de chlorure chromeux, mais sa composition mal connue, ne permet pas une détermination précise du moment.

Chlorure chromique anhydre. — Le chlorure chromique anhydre est un composé très stable, qui peut être obtenu très pur par sublimation : il ne s'hydrate pas du tout à l'air. Il se présente en belles lamelles violettes, onctueuses au toucher, très difficiles à pulvériser. Le sel très pur que j'ai utilisé, provenait de la maison Kalhbaum.

Comme l'a montré Mme Cotton-Feytis *(loc. cit.)* les lamelles de chlorure chromique se disposent comme les feuillets d'un livre, quand on les tasse dans un tube cylindrique. J'ai rempli une des ampoules de quartz que j'utilisais normalement, avec des paillettes que j'avais longuement broyées dans un mortier, pensant avoir obtenu ainsi une poudre homogène. Les mesures magnétiques ont montré que les paillettes étaient disposées parallèlement à la base du cylindre. En orientant la base du cylindre parallèlement au champ j'ai mesuré : $\chi = 45{,}68.10^{-6}$ à 15°2 ; en plaçant l'axe du cylindre dans la direction du champ, j'ai obtenu :

$$\chi = 46{,}20.10^{-6} \text{ à } 15°4.$$

La différence entre ces deux mesures est supérieure à 1 o/o. Mme Cotton avait obtenu, dans les mêmes conditions, les valeurs : $43{,}78.10^{-6}$ et $44{,}19.10^{-6}$ (à une température voisine de 18° probablement). Les ampoules cylindriques ne convenaient donc pas pour les mesures sur le chlorure chromique : dans la méthode utilisée, quand la substance étudiée n'est pas homogène et isotrope, il est nécessaire de déterminer la variation thermique de la susceptibilité dans trois directions rectangulaires, la moyenne des trois constantes de Curie obtenues, correspond à la constante de Curie que donnerait la substance isotrope par compensation. Comme, d'autre part, la substance doit occuper toujours la même région du champ, quelle que soit son orientation, une ampoule de forme sphérique était tout indiquée.

L'ampoule utilisée était en verre et supportée par un tube d'argent pur de 3 mm. de diamètre, dont la partie supérieure avait été fendue suivant trois génératrices de façon à constituer trois griffes maintenant l'ampoule dans les positions choisies. Avant le remplissage de l'ampoule, l'action du champ sur le support et le verre a été mesurée pour différentes températures de l'intervalle qui devait être exploré au cours des mesures (de la température ordinaire à 420° environ).

Le chlorure chromique introduit ensuite dans l'ampoule a été soigneusement broyé. Les mesures magnétiques montrent (tableau VI) que la répartition dans ces conditions a été presque homogène : les constantes de Curie sont égales dans les trois directions étudiées à 0,5 o/oo près, seul le point de Curie déterminé dans la première position de l'ampoule est un peu différent des deux autres. Dans la figure 3 sont représentées les variations de $\frac{1}{\chi}$ en fonction de la température.

TABLEAU VI. — $CrCl^3$

Direction	T° absolus	$10^6.\chi_m$	$1/\chi_m$	θ calculé	$\chi_m(T-\theta)$	C_m	n
1	288,6	7082	141,2	+ 29°0 K	1,839	1,8385	19,03
	377,2	5282	189,3		1,839		
	473,9	4126	242,4		1,836		
	574,6	3368	296,9		1,838		
	663,3	2901	344,7		1,840		
	324,5	6224	160,7		1,839		
2	288,6	7034	142,2	+ 27°1 K	1,839	1,8386	19,03
	380,5	5204	192,2		1,839		
	511,2	3799	263,2		1,839		
	690,8	2770	361,0		1,838		
	325,9	6151	162,5		1,838		
3	288,9	7016	142,5	+ 27°1 K	1,838	1,8388	19,03
	367,2	5409	184,9		1,839		
	509,1	3821	261,7		1,840		
	694,0	2757	362,7		1,839		
	292,5	6920	144,5		1,838		

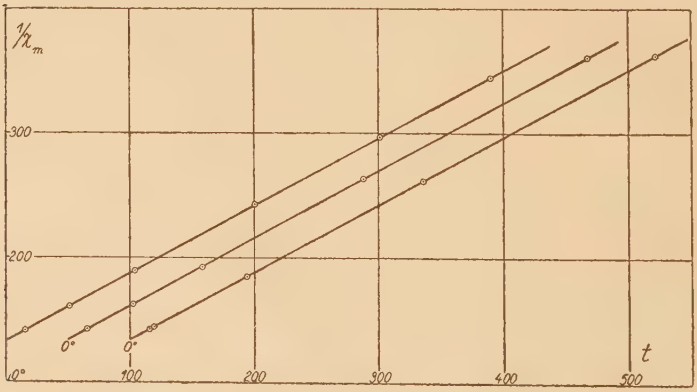


Fig. 3. — $CrCl^3$.

Les droites relatives à chaque direction sont décalées les unes par rapport aux autres, vers la droite, pour per-

mettre de séparer les résultats relatifs à chaque série de mesures.

Le moment déterminé pour l'ion chromique, dans le chlorure anhydre est donc (avec un très faible excédent, de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale possible) égal au nombre entier 19; comme dans presque tous les chlorures θ est positif (1).

Chlorure chromique hydraté. — Le chlorure chromique hydraté que j'ai étudié avait été préparé et analysé par M. Recoura que je remercie vivement pour l'obligeance avec laquelle il m'a envoyé ce chlorure et du sulfate chromique soigneusement dosés.

Ce chlorure hydraté est du chlorure vert bidissimulé correspondant à la formule $\left[Cr\begin{smallmatrix}Cl^2\\(H^2O)^4\end{smallmatrix}\right]Cl,2H^2O$; d'après le dosage, il contient un léger excès d'eau et sa composition exacte est : $CrCl^3,6,05H^2O = 266,2$.

Ce sel ne peut pas être chauffé : j'ai donc fait les mesures entre la température ordinaire et celle de l'air liquide.

Le tableau VII donne les résultats des expériences.

TABLEAU VII

t° centigrades	T° absolus	$10^6.\chi_m$	$1/\chi_m$	θ calculé	$\chi_m(T-\theta)$	C_m	n
18,0	291,1	6338	157,8		1,844		
— 75,8	197,3	9324	107,25	+ 0°2 K	1,838	1,842	19,05
— 181,0	92,1	20060	49,85		1,843		

(1) Le chlorure chromique étudié par Woltjer (*Comm. Phys. Lab. Leiden*, n° 1736) avait un point de Curie paramagnétique : $\theta_p = +3^{0}2^{5}$ K.; les mesures d'aimantation dans différents champs magnétiques (WOLTJER et K. ONNES. *Comm. Phys. Lab. Leiden*, 1925, n° 173 C) à des températures de $1^{0}23$, $2^{0}36$, $4^{0}23$, $14^{0}6$ et $20^{0}3$ absolus faites sur le même chlorure ont montré que ce point θ était un point de Curie paramagnétique comparable à celui du nickel : le chlorure chromique présente certains caractères des ferromagnétiques au-dessous de cette température.

Dans ce chlorure le moment est encore compatible avec le nombre entier 19 ; le point de Curie est sensiblement au zéro absolu.

Sulfate chromique hydraté. — Le sulfate chromique violet que j'ai utilisé a été préparé et analysé également par M. Recoura. Il correspond à la formule :

$$Cr^2(SO^4)^3,\ 15{,}68H^2O = 674{,}2.$$

Il perd de l'eau très rapidement à l'air sec et donne à des températures très peu supérieures à la température ordinaire du sulfate vert d'un degré d'hydratation beaucoup moindre. Je l'ai donc étudié, comme le chlorure hydraté, entre la température ordinaire et celle de l'air liquide. J'ai préparé trois ampoules de sulfate violet ; les résultats des mesures, rassemblés dans le tableau VIII, montrent avec quelle précision le moment entier $n = 19{,}0$ magnétons est déterminé pour l'ion chromique dans le sulfate violet.

Tableau VIII

Ampoule	t° centi-grades	T° absolus	$10^6.\chi_m$	$1/\chi_m$	θ calculé	$\chi_m(T-\theta)$	C_m	n
N° 1	10	283,1	6456	154,9		1,840		
	0	273,1	6676	149,8		1,836		
	— 76,0	197,1	9205	108,63		1,833		
	— 76,2	196,9	9216	108,51	— 2°0 K	1,833	1,838	19,02
	— 181,0	92,1	19531	51,20		1,838		
	18,3	291,4	6254	159,6		1,838		
N° 2	15,8	288,9	6338	157,8		1,837		
	0	273,1	6697	149,3		1,836		
	— 76,2	196,9	9227	108,4		1,826		
	— 76,3	196,8	9231	108,3	— 1°0 K	1,826	1,837	19,02
	— 181,0	92,1	19739	50,66		1,838		
	16,7	289,8	6315	158,4		1,836		
N° 3	22,1	295,2	6222	160,7		1,838		
	— 76,2	196,9	9338	107,09	— 0°2 K	1,840	1,838	19,02
	— 182,3	90,8	20184	49,54		1,837		

Comme pour le chlorure hydraté, le point de Curie est sensiblement au zéro absolu.

Sulfate chromique anhydre. — En chauffant progressivement du sulfate hydraté violet jusque vers 400°, on obtient du sulfate anhydre gris. J'ai calciné de cette manière un poids connu du sulfate violet fourni par M Recoura, et dont je connaissais la composition exacte, jusqu'à poids constant : la perte de poids correspondait exactement aux 15,68 molécules d'eau données par le dosage : 2 g 7993 de sel hydraté ont donné 1 g. 6274 de sel anhydre.

J'ai étudié ce sulfate anhydre entre la température ordinaire et 331° : les résultats sont rassemblés dans le tableau IX.

Tableau IX

t° centigrades	T° absolus	$10^6 \chi_m$	$1/\chi_m$	θ calculé	$\chi_m(T-\theta)$	C_m	n
18,7	291,8	5992	166,9		1,847		
102,7	375,8	4714	212,1		1,849		
189,2	462,3	3861	259,0	— 16°5 K	1,849	1,848	19,06
280,1	553,2	3247	308,0		1,849		
331,0	604,1	2974	336,2		1,847		

Le moment déterminé pour l'ion chromique est encore, quoique avec une précision un peu moindre que dans les mesures précédentes, égal au nombre entier 19. Le point de Curie, comme pour tous les sulfates anhydres est négatif.

Alun de chrome et de potassium. — Pour l'alun $(Cr^2(SO^4)^3, K^2SO^4, 24H^2O)$ les résultats sont beaucoup moins simples. Les susceptibilités varient bien avec la température suivant la loi de Weiss $\chi(T-\theta) = C$, mais le moment déterminé, exprimé en magnétons, est fractionnaire; la fraction

dépassant le nombre entier 19 est variable d'un échantillon à l'autre, et différente pour le sel hydraté et le sel anhydre.

Alun hydraté. — J'ai d'abord utilisé un alun cristallisé provenant de la maison Merck et fourni comme très pur ; mais qui, en réalité, contenait des traces de fer, probablement sous la forme d'alun de fer et de potassium isomorphe de l'alun de chrome et de potassium : le fer était mis en évidence par la coloration obtenue avec du sulfocyanure d'ammonium. Par comparaison avec la coloration donnée par des solutions titrées d'un sel ferrique, la proportion de fer dans l'alun de chrome de Merck pouvait être comprise entre 1 et 3 o/oo. On peut calculer facilement l'influence de cette quantité de fer sur le moment magnétique du mélange en attribuant à l'alun de fer le moment normal des sels ferriques, 29 magnétons. On trouve que 3 o/oo d'alun de fer n'augmenterait le moment de l'alun de chrome que d'environ 0,02 magnéton. Cette valeur, de l'ordre de grandeur des erreurs d'expériences, est du reste tout à fait insuffisante pour expliquer les écarts de 0,2 et 0,4 magnétons observés.

J'ai alors préparé de *l'alun pur*, dont la solution ne présentait pas de coloration rose sensible avec le sulfocyanure d'ammonium, à partir de bichromate de potassium et d'acide sulfurique purs, pour analyse, et d'alcool à 95°. Le résultat des mesures magnétiques a été le même qu'avec l'alun de Merck : les traces de fer contenues dans ce dernier, n'ont pas une action plus forte sur le moment que celle que j'avais calculée.

D'autre part la déshydratation complète et le dosage de l'acide sulfurique par le chlorure de baryum ont montré que les aluns étudiés, correspondaient dans les limites de précision des dosages à la formule : $Cr^2(SO^4)^3$, K^2SO^4, $24H^2O$ = 998,8.

Dans le tableau X sont rassemblés les résultats relatifs à l'alun de Merck : j'ai étudié cinq échantillons de ce sel et nous voyons que :

1° Les échantillons 2, 3 et 4 suivent approximativement la loi de Curie entre — 180° et + 18° : θ est très voisin du zéro absolu, ce qui justifie le calcul indiqué pour l'échantillon n° 5 sur lequel a été mesuré à 18° la même susceptibilité que pour l'échantillon n° 4.

2° Les moments obtenus à l'aide de ces 4 échantillons sont voisins de 19,2 magnétons ; un peu supérieurs pour les échantillons n^{os} 2 et 3, un peu inférieurs pour les échantillons 4 et 5 ; ces fluctuations peuvent êtres dues à une proportion différente de fer dans les divers échantillons.

TABLEAU X. — *Alun de Merk.*

Echantillons	t° centigrades	T° absolus	$10^6.\chi_m$	$1/\chi_m$	θ calculé	$\chi_m(T-\theta)$	C_m	n
N° 1	— 76,2	196,9	9560	104,6	— 26°4 K	2,135	2,134	20,51
	+ 0,5	273,6	7111	140,6		2,133		
	+ 18,4	291,5	6714	148,9		2,134		
	+ 17,2	290,3	6569	152,2	— 2°6 K	1,924	1,926	19,48
	— 76,0	197,1	9612	104,0		1,920		
	+ 19,2	292,3	6531	153,1		1,926		
	— 181,0	92,1	20352	49,14		1,927		
N° 2	19,0	292,1	6429	155,5	— 0°4 K	1,881	1,884	19,26
	— 78,5	194,6	9674	103,4		1,886		
	— 182,4	90,7	20683	48,35		1,884		
	+ 18,4	291,5	6454	154,9		1,884		
N° 3	21,6	294,7	6390	156,5	+ 0°8 K	1,878	1,878	19,23
	— 182,3	90,8	20871	47,91		1,878		
N° 4	18,0	291,1	6406	156,2	0° K	1,865	1,865	19,16
	— 183,0	90,1	20720	48.26		1,867		
	18,1	291,2	6399	156.3		1,864		
	44,3	317,4	5875	170,2		1,865		
N° 5	14,1	287,2	6472	154,5	0° K	1,859	1,861	19,15
	18,0	291,1	6387	156.6		1,860		
	42,7	315,8	5896	169,6		1,862		

3° Le premier échantillon a présenté un caractère nettement différent ; les résultats obtenus n'ont pas pu être reproduits avec une autre ampoule : étudié d'abord de la température de la neige carbonique à la température ordinaire cet échantillon a donné : $n = 20{,}51$ magnétons, avec un point de Curie fortement négatif $\theta = -26°4$. Refroidie de la température ordinaire jusqu'à celle de l'air liquide, la substance est devenue moins magnétique, le moment n'est plus que 19,48 magnétons, et le point de Curie s'est rapproché du zéro absolu.

Les deux moments fournis par ces mesures 20,51 et 19,48 magnétons, présentent une différence égale, aux erreurs d'expériences près, à 1 magnéton expérimental. Welo (1) a observé un alun dans lequel l'ion Cr''' avait un moment égal à 20 magnétons, intermédiaire entre les deux précédents. L'existence d'états magnétiques multiples pour un ion déterminé, placé dans des circonstances en apparence identiques, a déjà été signalé à diverses reprises (2).

Tableau XI. — *Alun exempt de traces de fer.*

Echantillons	t° centigrades	T° absolus	$10^6.\chi_m$	$1/\chi_m$	θ calculé	$\chi_m(T-\theta)$	C_m	n
N° 6	18,9	292,0	6385	156,6		1,868		
	— 183,4	89,7	20708	48,29		1,868		
	18,1	291,2	6403	156,2		1,868		
	74,0	347,1	5363	186,5		1,864		
					— 0°5 K		1,868	19,17
N° 7	19,1	292,2	6377	156,8		1,867		
	39,9	313,0	5943	168,3		1,864		
	73,2	346,3	5386	185,7		1,868		

(1) Welo. *Nature London*, 124, 1929 p. 575.
(2) G. Foex. *Comptes Rendus*, 180, 1925, p. 919.

Dans le tableau XI figurent les résultats relatifs à l'alun exempt de fer, que j'ai préparé moi-même. J'ai étudié deux échantillons de ce sel : à la température ordinaire les susceptibilités mesurées sont les mêmes : je n'ai fait la mesure à la température de l'air liquide que sur le premier échantillon et j'ai attribué pour le calcul le même point de Curie aux deux. Le moment déterminé par ces deux échantillons est de 19,17 magnétons sensiblement le même que le plus faible moment donné par l'alun de Merck.

M. Chatillon (*loc. cit.*) a montré que par une recristallisation on pouvait faire changer l'état magnétique d'une substance : j'ai dissous une petite quantité d'alun pur dans une faible quantité d'eau et j'ai fait cristalliser cette solution dans un dessiccateur. La mesure magnétique faite sur les premiers cristaux formés a donné une valeur égale à celle mesurée avant la cristallisation : $\chi_m = 6\,425.10^{-6}$ à 17°2 C. La recristallisation n'a donc rien changé à l'état magnétique de l'alun étudié.

De Haas et Gorter (1) ont étudié entre la température ordidaire et 14°33 absolus un alun de chrome hydraté très pur, exempt de fer, de provenance Kalhbaum : ils ont établi que cette substance suivait très sensiblement la loi de Curie ($\theta = 0°16$ K) et ont déterminé un moment de 19,02 magnétons.

Il était intéressant de comparer cet alun à ceux que j'avais préalablement étudiés, et qui me donnaient un moment plus élevé et fractionnaire. M. de Haas a bien voulu m'envoyer une certaine quantité du produit ayant servi à ses mesures.

L'alun pulvérisé perd assez facilement une partie de son eau de cristallisation à l'air. Je n'ai pas utilisé la surface des morceaux d'alun qui montrait quelques traces d'effleurissement et je me suis assurée, par pesée, que, une quantité d'alun pulvérisé équivalente à celle servant aux mesures, ne

(1) W. J. de Haas et C. J. Gorter. *Proc. K. Akad.*, Amsterdam 33, 1930, p. 676.

perdait pas sensiblement de poids pendant le temps nécessaire au remplissage d'une ampoule. Dans ces conditions une mesure de susceptibilité magnétique à la température ordinaire m'a donné, par comparaison avec le pyrophosphate de manganèse et le sulfate de gadolinium, la valeur :

$$\chi_m = 6401 . 10^{-6} \text{ à } 17^{0}3,$$

par application de la loi de Curie :

$$n = 19{,}15.$$

J'ai fait une seconde détermination en utilisant une ampoule, remplis de petits morceaux d'alun et bouchée par un bouchon paraffiné.

J'ai obtenu les résultats suivants :

$$\chi_m = 6433 . 10^{-6} \text{ à } 17^{0}2$$

et :

$$n = 19{,}17.$$

Cet alun donne donc le même résultat que les aluns de provenances différentes que j'ai étudié précédemment : je ne retrouve pas la valeur annoncée par de Haas et Gorter, mais je trouve pour cet alun, comme pour les autres, un moment supérieur de 0,15 magnétons environ aux moments obtenus avec les autres sels chromiques. A la suite de ces mesures j'ai repris le sulfate de chrome hydraté qui suit aussi la loi de Curie : j'ai retrouvé le moment $n = 19{,}0$. Ce n'est donc pas une erreur d'étalonnage qui m'a conduit à un résultat différent de celui de de Haas et Gorter : l'alun possède réellement un moment plus fort que celui des autres sels chromiques.

Alun anhydre. — L'alun cristallisé chauffé progressivement jusque vers 400° perd ses 24 molécules d'eau pour donner de l'alun anhydre insoluble.

J'ai calciné ainsi lentement de l'alun de Merck jusqu'à poids constant : la perte de poids correspondait exactement au départ de 24 H^2O.

Comme le montrent les résultats rassemblés dans le tableau XII et correspondant à deux séries de mesures, sur deux préparations indépendantes, le moment de l'alun anhydre est un peu supérieur au moment de l'alun hydraté, mais ce moment reste nettement fractionnaire. Une calcination plus prolongée, ou faite à une température plus élevée n'a pas augmenté ce moment : comme il a été déjà dit, la faible quantité de fer contenue dans cet alun ne modifie sensiblement pas la valeur du moment.

Le moment 19,4 semble bien caractéristique de l'alun anhydre que j'ai étudié, avec un θ très faiblement négatif.

TABLEAU XII. — *Alun anhydre.*

Echantillons	t° centigrades	T° absolus	$10^6 . \chi_m$	$1/\chi_m$	θ calculé	$\chi_m(T - \theta)$	C_m	n
N° 1	21,0	294,1	6359	157,3	— 6°7 K	1,913	1,913	19,41
	233,9	507,0	3718	269,0		1,910		
	323,6	596,7	3710	315,5		1,913		
	124,6	397,7	4727	211,5		1,912		
	403,6	676,7	2803	356,8		1,915		
N° 2	16,0	289,1	6601	151,5	— 0°5 K	1,912	1,911	19,40
	83,9	357,0	5341	187,2		1,910		
	177,2	450,3	4239	235,9		1,911		
	316,0	589,1	3239	308,7		1,910		
	362,6	635,7	3004	332,9		1,911		
	401,0	674,1	2840	352,1		1,912		

Alun de chrome violet fondu dans son eau de cristallisation. — L. Welo (1) a étudié la variation avec la température de la susceptibilité de différents sels à l'état cristallisé et fondus dans leur eau de cristallisation. Il a trouvé, presque dans tous les cas, une variation discontinue de χ pendant la fusion du sel et une constante de Curie plus faible à l'état fondu

(1) L. WELO. *Nature*, London, 124, 1929, p. 575.

qu'à l'état solide. Pour l'alun de chrome cet auteur donne les valeurs suivantes :

sel solide	$C_s = 2{,}02$	$\theta_s = -37°K.$
sel fondu	$C_l = 1{,}67$	$\theta_l = +17°K.$

Les moments correspondants sont : 20,0 à l'état solide et 18,1 à l'état liquide : soit une diminution de presque 2 magnétons par fusion. Il est intéressant de préciser ce résultat.

TABLEAU XIII. — *Alun fondu dans son eau de cristallisation.*

Echantillons	t° centigrades	T° absolus	$10^6 \cdot \chi_m$	$1/\chi_m$	θ calculé	$\chi_m(T-\theta)$	C_m	n
N° 4'	99,5	372,6	4857	205,9	+ 9°0 K	1,766	1,763	18,64
	139,3	412,4	4369	228,9		1,763		
	128,9	402,0	4487	222,9		1,763		
	53,3	326,4	5553	180,1		1,763		
	40,6	313,7	5786	172,8		1,763		
N° 5	80,6	353,7	5069	197,3	+ 21°0 K	1,686	1,685	18,21
	93,4	366,5	4879	205,0		1,686		
	105,8	378,9	4706	212,5		1,684		
	118,4	391,5	4544	220,1		1,684		
	132,4	405,5	4386	228,0		1,686		
	67,8	340,9	5256	190,3		1,682		
	39,2	312,3	6242	173,0		1,684		
	18,1	291,2	5781	160,2		1,686		
N° 6	129,5	402,6	4462	224,1	+ 26°3 K	1,679	1,677	18,17
	98,5	371,6	4850	206,2		1,675		
	18,2	291,3	6194	161,4	— 10°0 K	1,866	1,868	19,17
N° 7	85,2	358.4	5055	197,8	+ 26°3 K	1,679	1,677	18,17
	120,5	393,6	4568	218,9		1,678		
	131,6	404,7	4432	225,6		1,677		
	76,5	349,6	5182	193,0		1,675		
	50,9	324,0	5595	178,7	— 10°0 K	1,869	1,868	19,17
	26,2	299,3	6041	165,5		1,868		

J'ai étudié à cet effet les échantillons nos 4 et 5 d'alun de Merck et les deux échantillons d'alun pur que j'avais préparés (nos 6 et 7). Ces sels à l'état cristallisé ont donné (tableaux X et XI) les moments respectifs de 19,16, 19,15, 19,17 et 19,17 magnétons.

L'alun cristallisé violet chauffé perd de l'eau à une température peu élevée et donne un sel vert qui fond dans l'eau de cristallisation vers 80° en donnant un liquide vert foncé. Refroidie à la température ordinaire, cette solution s'épaissit, mais ne cristallise pas.

Les mesures exposées dans le tableau XIII conduisent aux résultats suivants :

1° Dans les quatre cas observés, le passage de l'état solide à l'état liquide est marqué par une diminution du moment :

Tableau XIV

Echantillons	n^s	n_b	$n_s - n_l$
N° 4	19,16	18,64	0,52
N° 5	19,15	18,21	0,94
N° 6	19,17	18,17	1,00
N° 7	19,17	18,17	1,00

Dans le premier cas cette diminution est de sensiblement 1/2 magnéton expérimental, dans les trois autres cas elle est de 1 magnéton entier.

2° Dans les échantillons nos 4 et 5, le moment observé au-dessus du point de fusion, s'est conservé par refroidissement dans le sel liquide jusqu'à la température ordinaire. Avec l'alun pur (nos 6 et 7) au-dessous de 60° le moment de l'alun vert a repris la valeur 19,17 obtenue avant la fusion : mais le point de Curie est différent (fig. 4).

3° Les points de Curie déterminés avec l'alun cristallisé sont tous très voisins du zéro absolu. Le sel fondu donne

un point θ positif et d'autant plus élevé que le moment est plus faible.

Le sel vert fondu, au voisinage de la température ordinaire, donne un point θ négatif (-10° K).

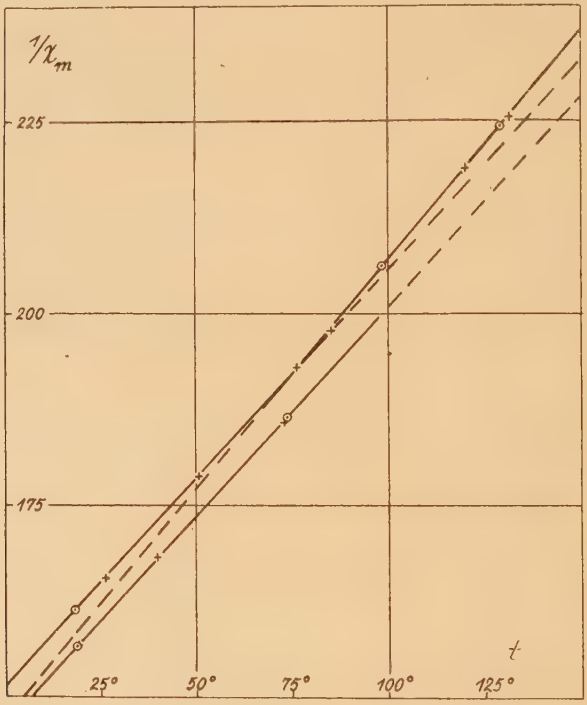


Fig. 4. — Alun de chrome et de potassium cristallisé et fondu dans son eau de cristallisation.
⊙ échantillon n° 6.
+ échantillon n° 7.

La comparaison de ces résultats, avec ceux obtenus par Welo, montre que le sel cristallisé étudié par cet auteur était dans un état magnétique différent de celui du sel que j'ai étudié : mais à l'état fondu l'état magnétique est le même.

On peut aussi rapprocher du résultat de mes expériences

ceux obtenus par Pascal (1) sur des solutions d'alun : cet auteur donne pour la susceptibilité du chrome dans les solutions violettes :

$$\chi_{at} = 6290 . 10^{-6} \text{ à } 23^{0}\,\text{C.}$$

en appliquant la loi de Curie (ce qui est justifié puisque nous avons vu que l'alun violet obéissait à cette loi) :

$$Cm = 1{,}862,$$

et :

$$n = 19{,}15.$$

Cette solution chauffée est devenue verte ; ramenée à la température ordinaire, elle a donné :

$$\text{solution verte : } \chi_{m} = 6160 . 10^{-6} \text{ à } 23^{\circ}\,\text{C.}$$

Ce point, comparé à mes résultats, se place sur la droite $\left(\frac{1}{\chi}, T\right)$ correspondant à $n = 18{,}17$ et $\theta = +26^{0}3$.

Sulfate chromique cristallisé et fondu dans son eau de cristallisation. — J'ai repris des mesures analogues avec le sulfate chromique violet préparé par M. Recoura. Les trois échantillons de ce sel cristallisé, que j'avais étudiés précédemment (tableau VIII), ont conduit au moment $n = 19{,}02$ magnétons et à θ très voisin du zéro absolu.

J'ai retrouvé ce résultat dans une nouvelle série de mesures (tableau XV) ; par fusion le moment de ce sel a diminué de 1/2 magnéton ; le point de Curie θ est devenu positif mais peu élevé.

Cabrera et Marquina (2) ont fait de nombreuses mesures sur des solutions de sulfate chromique violet et les mêmes solutions devenues vertes par ébullition et refroidies à la température ordinaire : le calcul des moments fait en admet-

(1) Pascal. *Thèse*, Paris, 1909.

(2) Cabrera et Marquina. *An. de la Soc. Esp. de Fis. y Quim.*, XV, 1917, p. 199.

TABLEAU XV. — *Sulfate chromique cristallisé et fondu dans son eau de cristallisation.*

	t° centi-grades	T° absolus	$10^6 \cdot \chi_m$	$1 \cdot \chi_m$	θ calculé	$\chi_m(T - \theta)$	C_m	n
sel cristallisé violet	17,3	290,4	6333	157,9	0° K	1,839	1,838	19,02
	37,0	310,1	5924	168,8		1,837		
sel fondu vert	83,0	356,1	4993	200,3	+ 6°5 K	1,745	1,745	18,54
	97,5	370,6	4796	208,5		1,746		
	109,4	382,5	4637	215,6		1,743		
	122,4	395,5	4486	222,9		1,745		
	68,9	342,0	5199	192,3		1,744		
	52,0	325,1	5480	182,5		1,746		
	35,2	308,3	5789	172,7		1,747		
	0	273,1	6530	153,1		1,741		

tant que ces solutions obéissent à la loi de Curie (ce qui est sûrement exact pour les solutions violettes et presque exact pour les solutions vertes comme le montrent mes expériences) conduit à :

solutions violettes : n compris entre 18,8 et 19,0,
solutions vertes : n compris entre 18,2 et 18,5.

La différence de moment entre les solutions violettes et vertes est encore ici d'environ 1/2 magnéton, dans le sens d'une diminution de moment pour les solutions vertes.

Conclusions. — Les résultats obtenus dans cette étude des sels chromiques sont groupés dans le tableau XVI : le moment de l'ion Cr''' dans le chlorure et le sulfate anhydres et hydratés est trouvé égal à 19,0 magnétons expérimentaux à quelques centièmes de magnétons près (écart maximum 0,06 magnéton, soit une précision de 3 o/oo en valeur relative). J'ai également indiqué dans ce tableau les résultats fournis par les chromites de magnésium et de calcium : ces corps étudiés par analogie avec les ferrites (1) se comportent

(1) Voir chapitre IV, p. 77.

Tableau XVI

Substances		Moments	$\theta°$ (absolus)	Observations
$CrCl^3$	anhydre	19,03 19,03 19,03	+ 29°0 + 27°1 + 27°1	Mesures faites dans trois directions rectangulaires
	hydraté	19,05	+ 6°2	
$Cr^2(SO^4)^3$	cristallisé violet	19,02 19,02 19,02 19,02	— 2°0 — 1°0 — 0°2 0°	diminution du moment par fusion 1/2 magnéton
	fondu vert anhydre	18,54 19,06	+ 6°5 — 16°5	
$CrK(SO^4)^2$	cristallisé violet (12 H^2O)	20,51 (de — 78° à + 18° C) 19,48 (de — 181° à + 20° C) 19,26 ; 19,23 ; 19,16 ; 19,15 ; 19,17 ; 19,17 ;	— 26°4 — 2°6 — 0°4 ; + 0°8 ; 0° ; 0° ; + 0°5 ; + 0°5	variation du moment de 1 magnéton
	fondu vert	18,64 ; 18,21 18,17 ; 18,17	+ 9°0 ; + 21°0 + 26°3 ; + 26°3	diminution du moment par fusion 1 2, 1, 1, 1 magnéton
	anhydre	19,41 19,40	— 6°7 — 0°5	
Cr^2O^3, MgO Cr^2O^3, CaO		19,06 19,05	— 362°8 — 214°6	

au point de vue magnétique comme les sels chromiques et conduisent également pour l'ion Cr''' au moment $n = 19{,}0$ avec la même précision.

Les mesures sur l'alun de chrome et de potassium conduisent à un moment plus élevé : de 0,4 magnéton pour l'alun anhydre et de 0,2 magnéton pour l'alun hydraté.

Cependant la valeur, observée plusieurs fois, et voisine de celle qu'exige la théorie quantique de Sommerfeld et de D. M. Bose, soit 19,2, ne peut être interprétée comme une confirmation de cette théorie. En effet, elle ne se rencontre que dans l'alun, tandis que les quatre premières substances, dénuées des complications de l'alun, ont donné sans ambiguïté 19,0 et une cinquième (le sulfate hydraté fondu, vert) 18,5. Les chromites donnent aussi la valeur 19,0.

Dans l'alun la valeur 19,2 n'est pas la seule trouvée. J'ai observé sur d'autres spécimens : 19,4, 20,5, 19,5 et 18,2. Le fait que l'on rencontre la valeur 18,2 très nettement inférieure à la limite la plus faible 19,2 fixée par la théorie de Stoner infirme encore cette théorie.

Il résulte donc de ces données que, le moment de l'ion chromique est susceptible de prendre plusieurs valeurs, et que cette multiplicité se manifeste particulièrement dans l'alun.

Le fait que le même spécimen d'alun prend des états dont les moments diffèrent exactement de 1 magnéton ou de 1/2 magnéton montre d'ailleurs que cette unité intervient aussi dans les propriétés de cette substance.

En résumé, le moment dominant de l'ion chromique est 19,0 magnétons ; d'autres moments, comme par exemple 18,5 dans le sulfate anhydre fondu vert, apparaissent plus rarement. L'alun a des propriétés variables ; il se comporte comme s'il était formé de mélanges imprévisibles de divers moments.

Chlorure chromeux. — Le chlorure chromeux que j'ai étudié provenait de la maison Schuchardt : c'était du chlorure

anhydre $CrCl^2$; comme impureté il ne contenait pas d'autre métal mais une petite proportion d'oxychlorure de chrome Cr^2Cl^4O, composé chromique qui se produit instantanément au contact de l'air. Un dosage approximatif au permanganate de potassium, dans des solutions saturées de gaz carbonique, a montré que le chlorure chromeux utilisé dans mes mesures contenait de 10 à 20 o/o d'oxychlorure chromique.

Les mesures dont les résultats sont réunis dans le tableau XVII conduisent au moment de l'ion Cr'' : $n = 24{,}20$.

Ce moment fractionnaire peut s'expliquer facilement par la présence d'une certaine quantité de sel chromique. On calcule facilement que le mélange de 15 o/o d'oxychlorure de chrome à 19 magnétons, avec 85 o/o de $CrCl^2$ à 25 magnétons doit présenter un moment de 24,20 magnétons.

L'étude de cette substance ne peut donner la valeur numérique exacte du moment de l'ion Cr''; mais la valeur trouvée est placée dans la région qui résulte de la courbe de Cabrera pour l'ion de nombre atomique effectif 22.

Tableau XVII. — $CrCl^2$.

t° centigrades	T° absolus	$10^6.\chi_m$	$1/\chi_m$	θ calculé	$\chi_m(T-\theta)$	C_m	n
16,7	289,8	7340	136,24		2,975		
104,6	377,7	6032	165,8		2,975		
236,0	509,1	4763	209,9	— 115°5 K	2,975	2,975	24,20
17,4	290,5	7333	136,4		2,977		
236,1	509,2	4764	209,9		2,975		

Le point de Curie auquel conduisent les mesures sur le chlorure chromeux est *très fortement négatif*. Les chlorures présentent, en général, des points de Curie positifs; et ils sont toujours plus rapprochés du zéro absolu.

Cabrera et Piña (1) ont fait des mesures sur des solutions de chlorure chromeux à la température ordinaire : en admettant la loi de Curie, ces auteurs ont calculé pour l'ion Cr'' des moments magnétiques compris entre 23,7 et 23,9 magnétons. Mais MM. Foëx (2), Dupérier (3) et Châtillon (*loc. cit.*) ont montré l'existence d'un champ moléculaire dans les solutions.

On calcule facilement qu'un point de Curie très faiblement négatif (quelques degrés), dans les solutions de Cabrera et Piña, conduirait au moment $n = 24$ magnétons ; un point de Curie voisin de -30° K suffirait pour obtenir le moment de 25 magnétons.

(1) Cabrera et Piña *Anales de la Soc. Esp. de Fis. y Quím.* XVII, 1919, p. 149.

(2) G. Foëx. *Ann. de Phys.*, 9e série, XVI, 1921, p. 224.

(3) Dupérier. *Anales de la Soc. Esp. de Fis. y Quím.*, XXII, 1924, p. 383.

CHAPITRE IV

Etude du sesquioxyde de fer et de quelques ferrites au-dessus de leurs points de Curie.

On sait que les mesures d'aimantation faites sur la magnétite (1) aux basses températures, dans la région ferromagnétique, s'interprètent en admettant que les trois atomes de fer

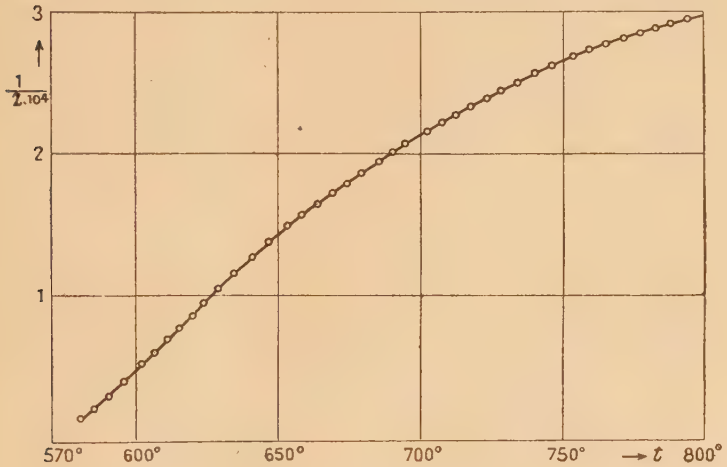


Fig. 5. — Magnétite (Kopp).

de la molécule (Fe^3O^4 ou Fe^2O^3, FeO) ne sont pas équivalents : seuls les deux ions Fe''' contribuent au ferromagnétisme.

Au-dessus du point de Curie, la variation de l'inverse de

(1) P. Weiss et R. Forrer. *Ann. de Phys.*, 10e série, t. XII, p. 336, 1929.

la susceptibilité paramagnétique en fonction de la température est loin d'être linéaire. Les mesures très précises de Kopp (1) sur des magnétites naturelles et artificielles ont donné des courbes très fortement concaves vers l'axe des températures. La figure 5 reproduit la courbe déterminée par Kopp sur un échantillon de magnétite naturelle : la courbure n'est pas entièrement expliquée jusqu'ici.

Il était intéressant de préciser le rôle du fer ferreux et ferrique; à cet effet j'ai étudié les composés suivants :

I. le sesquioxyde de fer.

II. quelques ferrites qui sont des magnétites où l'ion ferreux est remplacé par un ion divalent d'un métal appartenant ou non au groupe magnétique.

III. l'hercynite, Al^2O^3, FeO, composé voisin de la magnétite où le fer ferrique est remplacé par Al''' non magnétique.

IV. J'ai encore étudié deux chromites, afin d'établir si au point de vue magnétique ces composés sont comparables aux ferrites, ou s'ils se comportent comme des sels de chrome.

I. — Sesquioxyde de fer.

L'étude thermomagnétique du sesquioxyde de fer a été faite d'abord par K. Honda et T. Soné (2), puis par Chaudron et Forestier (3) (fig. 6). Ces différents auteurs ont montré que la variété stable du sesquioxyde de fer possède un paramagnétisme indépendant de la température masqué à des températures peu élevées par un ferromagnétisme faible. K. Honda et T. Soné ont trouvé pour le point de Curie, correspondant à ce ferromagnétisme, $\theta_f = 690°$ C. et au-dessus

(1) W. Kopp. *Thèse Zurich*, 1919.

(2) K. Honda et T. Soné. *Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, 3, 1914, p. 223.

(3) Chaudron et Forestier. *Comptes Rendus*, 183, 1927, p. 787 et Forestier. *Thèse Paris*, 1928 et *Annales de Chimie*, t. IX, 1928, p. 317.

de la région ferromagnétique un paramagnétisme constant, $\chi = 14{,}7.10^{-6}$, mesuré entre 696° et 817° C. Chaudron et Forestier ont déterminé le point de Curie $\theta_f = 675°$ C. mais n'ont pas fait de détermination de susceptibilité en valeur absolue.

Les mesures anciennes, comme celles de St. Meyer (1) sont faites à la température ordinaire, dans la région troublée par le ferromagnétisme. D'autre part, L. Blanc (2) a montré que la valeur de l'aimantation à la température ordinaire dépend de la température à laquelle l'oxyde a été préalablement recuit. La susceptibilité croît avec la température du recuit au-dessus du point de transformation $\theta = 675°$ C., et tend vers une limite : le sexquioxyde recuit à hautes températures, se présente sous l'aspect de petits cristaux.

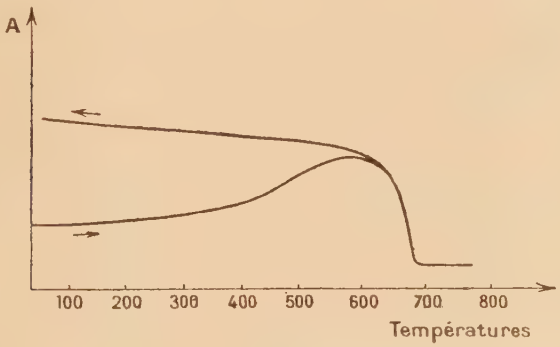


Fig. 6. — Fe^2O^3 (Forestier).

Les mesures que j'ai faites ont porté sur deux échantillons de sesquioxyde de fer très pur d'origines différentes : l'un provenait de la maison Kalhbaum (pur pour analyse) et l'autre avait été préparé au laboratoire de M. Abraham. L'un et l'autre avaient été fortement recuits et se présentaient sous

(1) St. Meyer. *Wied. Ann.*, 69, 1899, p. 240.
(2) *Ann. de Chimie*, X^e série, t. VI, 1926, p. 182.

l'aspect de poudres, brun foncé, formées de petits cristaux.

J'ai vérifié d'abord que le sesquioxyde (1) possédait bien un ferromagnétisme faible comme l'avaient observé les autres expérimentateurs : la susceptibilité, d'abord faible à la température ordinaire, croît pendant le chauffage. Elle diminue rapidement entre 600° et 675°; au-dessus de 675° elle reste constante. Par refroidissement dans le champ, la susceptibilité croît rapidement entre 675° et 600° puis continue à augmenter faiblement jusqu'à la température ordinaire où elle atteint environ trois fois la valeur constante qu'elle avait au-dessus de 675°. Ces résultats sont entièrement d'accord avec ceux trouvés par Forestier comme le montre la figure 6.

La constance de la susceptibilité a été vérifiée dans un intervalle d'une cinquantaine de degrés au-dessus du point de Curie.

Les résultats sont les suivants :

I. Fe^2O^3 (Kalhbaum).

à 714°5 . . . . . $\chi = 19{,}75 . 10^{-6}$
à 765°0 . . . . . $\chi = 19{,}74 . 10^{-6}$

II. Fe^2O^3 (préparé au laboratoire de M. Abraham).

à 699°8 . . . . . $\chi = 19{,}63 . 10^{-6}$
à 749°1 . . . . . $\chi = 19{,}62 . 10^{-6}$
à 701°5 . . . . . $\chi = 19{,}62 . 10^{-6}$

J'adopterai la valeur moyenne déterminée à 3 o/oo près :

$$\chi = 19.70 . 10^{-6},$$

soit par molécule :

$$\chi_{Fe^2O^3} = 3\,146 . 10^{-6},$$

ou par atome de fer :

$$\chi_{1/2\,Fe^2O^3} = 1\,573 . 10^{-6},$$

(1) Le sesquioxyde de fer que j'ai étudié n'est pas le composé ferromagnétique de même structure que la magnétite, mais le colcothar cristallisé dans le système rhomboédrique.

ce qui correspond par gramme de fer à la valeur :

$$\chi_{1\text{ gr. de Fer}} = 28{,}17 . 10^{-6}.$$

Nous pouvons rapprocher cette valeur de celles mesurées par différents auteurs sur le fer dans la région γ (de 920° C. à 1 375° C. environ) où la susceptibilité varie très peu avec la température.

Les valeurs trouvées par les différents expérimentateurs sont les suivantes :

P. Curie :

$\chi = 28{,}4 . 10^{-6}$ à 940° C. ; $\chi = 23{,}9 . 10^{-6}$ à 1 280° C.

P. Weiss et G. Foëx :

$\chi = 28{,}0 . 10^{-6}$ à 940° C. ; $\chi = 24{,}15 . 10^{-6}$ à 1 356° C.

Preuss :

$\chi = 30{,}57 . 10^{-6}$ à 920° C. ; $\chi = 19{,}62 . 10^{-6}$ à 986°5 C.

Renker :

$\chi = 29{,}08 . 10^{-6}$ à 937° C. ; $\chi = 28{,}05 . 10^{-6}$ à 1125° C.

Terry :

$\chi = 26{,}95 . 10^{-6}$ à 929° C. ; $\chi = 24{,}30 . 10^{-6}$ à 1374° C.

La valeur donnée par le fer dans le sesquioxyde $\chi = 28 . 17 . 10^{-6}$ se place entre les valeurs extrêmes données par le fer γ. Il semble bien que ces deux paramagnétismes aient la même origine.

II. — Ferrites.

Les ferrites ont pour formule générale Fe^2O^3,MO où M représente un métal divalent. Hilpert (1) a montré qu'un cer-

(1) Hilpert. *Verhandlungen der Deutschen Physik. Ges.*, t. II, 1909, p. 293.

tain nombre de ces composés sont doués de propriétés ferromagnétiques comparables à celles de la magnétite. MM. Chaudron et Forestier (1) en ont fait une étude thermomagnétique et dilatométrique, et ont été conduits à les classer en trois groupes :

1^er groupe : Ferrites *stables* fortement magnétiques :

$$Fe^2O^3 \left\{ \begin{array}{l} MgO \\ PbO \\ CuO \\ NiO \\ SrO \\ BaO \end{array} \right.$$

2^e groupe : Ferrites *instables* fortement magnétiques :

$$Fe^2O^3 \left\{ \begin{array}{l} CdO \\ CaO \end{array} \right.$$

3^e groupe : Ferrites *stables faiblement magnétiques :*

$$Fe^2O^3, ZnO.$$

Les ferrites du premier groupe se comportent comme des ferromagnétiques habituels ; les ferrites du second groupe perdent leur ferromagnétisme par recuit à haute température ; quant au ferrite de zinc, il n'a jamais été observé qu'à l'état paramagnétique.

J'ai étudié dans la région paramagnétique des ferrites des trois différents groupes :

$$\text{I } Fe^2O^3 \left\{ \begin{array}{l} MgO \\ PbO \\ CuO \\ NiO \end{array} \right. ; \text{ II } Fe^2O^3, CdO ; \text{ III } Fe^2O^3, ZnO.$$

(1) Chaudron et Forestier, *Loc. cit.*

MM. Chaudron et Forestier ont mis aimablement à ma disposition des échantillons de ferrites de magnésium, de plomb, de cuivre, de nickel et de zinc, préparés par voie humide par précipitation par la soude d'un mélange titré de leurs solutions respectives de bichlorures, et d'une solution de chlorure ferrique (sauf le ferrite de plomb qui a été précipité par l'ammoniaque d'une solution de nitrates) : ces composés, convenablement recuits, ne présentaient aucune anomalie à 675°, point de Curie de Fe^2O^3 ; le sesquioxyde de fer était totalement combiné au monoxyde.

M. S. Holgersson a bien voulu m'envoyer des ferrites qu'il avait préparés par voie sèche, et dont il avait étudié la structure cristalline au moyen des rayons X (1) : pour cette préparation, il mélangeait les deux oxydes en proportions équimoléculaires ; le mélange était fondu dans du chlorure de potassium, au chalumeau, pour obtenir la combinaison. L'étude thermomagnétique de ces ferrites a révélé, en général, une diminution brusque, plus ou moins prononcée, de la susceptibilité magnétique à 675° ; cette anomalie décelait la présence d'une petite proportion de sesquioxyde de fer non combiné : seul le ferrite de cadmium s'est montré exempt de Fe^2O^3 libre. J'ai fait une étude complète de ce composé ; quant aux autres, leur étude rapide a seulement confirmé en première approximation les résultats obtenus avec les ferrites purs de MM. Chaudron et Forestier, et montré ainsi, que les deux modes de préparation très différents conduisent aux mêmes produits.

Enfin M. Rosenstein a préparé à l'Institut de Chimie de Strasbourg, en suivant les indications de M. Forestier, de nouveaux échantillons de ferrites de magnésie et de cadmium, ainsi que des ferrites mixtes de cuivre et de zinc ne contenant aucune trace de sesquioxyde de fer non combiné.

Fe^2O^3,MgO. — Le ferrite de magnésium est de tous les

(1) S. Holgersson. *Lunds Univ. Arsskrift*, **23**, 1927, p. 58.

ferrites ferromagnétiques étudiés celui qui a le point de Curie le moins élevé. MM. Chaudron et Forestier ont déterminé sur leur préparation un point de Curie ferromagnétique $\theta_f = 315^0$ C. ; sur la préparation faite par M. Rosenstein j'ai trouvé $\theta_f = 339^0$ C.

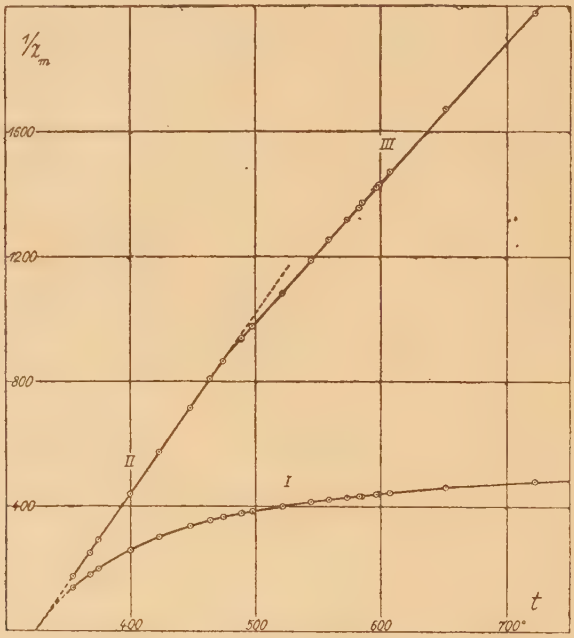


Fig. 7. — Fe^2O^3,MgO (1er échantillon).

Les mesures de susceptibilités magnétiques donnent également des résultats légèrement différents d'un échantillon à l'autre.

Les résultats (1) sont résumés dans le tableau XVIII.

Les courbes I des figures 7 et 8 montrent que la variation

(1) Je donnerai toujours les susceptibilités moléculaires χ_m rapportées à un atome de fer, donc à la demi-molécule de ferrite ; elles sont en outre corrigées du diamagnétisme du reste de la molécule emprunté aux mesures de Pascal.

de $\frac{1}{\chi_m}$ en fonction de t n'est pas linéaire : ces courbes sont très fortement concaves vers l'axe des températures et rappellent celle de Kopp, relative à la magnétite (fig. 5).

Ce résultat suggère immédiatement l'idée de la superposition d'un paramagnétisme indépendant de la température

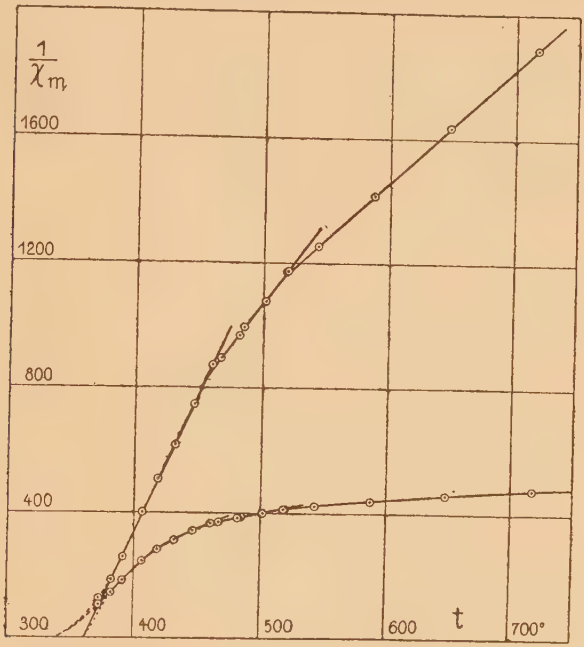


Fig. 8. — Fe^2O^3,MgO (2e échantillon).

et d'un paramagnétisme variable habituel : or, le sesquioxyde de fer possède à l'état libre un paramagnétisme constant $\chi_m = 1\,573.10^{-6}$. Si nous supposons que ce paramagnétisme se conserve en combinaison, nous devons le retrancher des coefficients d'aimantation mesurés : le résultat de cette opération donne les nombres de la quatrième colonne du tableau XVIII ; la variation des inverses de ces susceptibilités corrigées se traduit par des portions de lignes droites (fig. 7

Tableau XVIII. — Fe^2O^3, MgO.

	t^o centigrades	$10^6.\chi_m$	$1/\chi_m$	$10^6.\chi_m - 1573$	$\frac{1}{\chi_m - 1573.10^{-6}}$	C_m	n	θp
1er échantillon	353,8	7308	136,8	5735	174,4	$C_1 = 0,1733$	5,85	324°1 C
	367,7	5565	179,7	3992	250,5			
	374,6	5002	199,9	3429	291,6			
	400,0	3853	259,5	2280	438,6			
	422,8	3316	301,6	1743	573,7			
	447,9	2971	336,6	1398	715,3			
	463,7	2810	355,9	1237	808,4			
	474,4	2729	366,4	1156	865,0			
	489,1	2638	379,1	1065	939,0	$C_2 = 0,2207$	6,65	282°1 C
	488,9	2643	378,4	1070	934,6			
	497,5	2596	385,2	1023	977,5			
	521,6	2496	400,6	923	1083,4			
	544,4	2415	414,1	842	1188			
	558,8	2370	421,9	797	1255			
	573,2	2332	428,8	759	1317,5			
	585,1	2301	434,6	728	1374			
	583,0	2311	432,9	738	1355			
	596,5	2277	439,6	704	1420,5			
	598,4	2273	439,9	700	1429			
	607,1	2253	444,0	680	1471			
	651,6	2170	460,8	597	1675			
	722,1	2079	481,0	506	1976			
2e échantillon	372,8	9488	105,4	7915	126,3	$C_1 = 0,1126$	4,71	361°8 C
	382,5	6935	144,2	5362	186,5			
	391,4	5455	183,3	3882	257,6			
	406,3	4066	246,3	2487	402,1			
	418,5	3546	282,0	1973	506,8			
	431,9	3196	312,9	1623	616,1			
	446,5	2912	343,4	1339	746,8			
	460,3	2720	367,6	1147	871,8			
	467,0	2692	371,5	1119	893,6	$C_2 = 0,1855$	6,04	301°3 C
	481,3	2608	383,4	1035	966,2			
	484,8	2579	387,7	1006	994,0			
	501,8	2502	399,7	929	1076			
	518,0	2427	412,0	854	1171			
	519,2	2425	412,4	852	1174	$C_3 = 0,2740$	7,35	199°5 C
	543,0	2371	421,8	798	1253			
	587,4	2279	438,8	706	1416			
	647,4	2184	457,9	611	1637			
	717,5	2102	475,7	529	1890			

et 8); ceci correspond bien à la loi habituelle du paramagnétisme.

Ces droites nous permettent de calculer les constantes correspondantes : constantes de Curie, moments et points de Curie (tableau XVIII).

On remarque :

1° que toutes ces constantes de Curie, donc aussi les moments, sont très faibles; le fer dans la magnétite aux basses températures donne $n = 10{,}10$ magnétons; les sels de fer donnent toujours des moments compris entre 24 et 31 magnétons;

2° pour l'échantillon 2 (fig. 8) nous obtenons trois portions de droites, le moment correspondant à la droite moyenne $n = 6{,}04$ est égal à la moyenne des moments correspondant aux droites extrêmes : $\frac{n_1 + n_3}{2} = 6{,}03$.

Ceci semble indiquer que le changement de moment se produit en deux étapes égales.

3° A part l'un d'entre eux (6,03) les moments ne s'expriment pas par des nombres entiers de magnétons, ce qui constitue une exception assez remarquable.

Nous verrons par la suite que tous les ferrites ferromagnétiques présentent les mêmes caractères généraux que le ferrite de magnésie :

A. — Superposition du paramagnétisme constant de Fe^2O^3 et du paramagnétisme variable du ferrite : la loi de variation de la susceptibilité du ferrite est alors donnée à partir de la susceptibilité mesurée χ_m, par la formule :

$$(\chi_m - 1573.10^{-6})(T - \theta) = C_m.$$

B. — Les constantes de Curie C_m et les moments qui s'en déduisent sont toujours très faibles.

Fe^2O^3, PbO. — Le ferrite de plomb étudié avait été fondu (point de fusion 1 000° environ) après un recuit de 15 heures entre 875° et 900° (Forestier). Il se présentait sous

l'aspect d'une masse gris foncé très dure : des morceaux de formes irrégulières, de dimensions de l'ordre de quelques millimètres, ont été empilés dans une ampoule de quartz dont le fond avait été enlevé : l'étude thermomagnétique a donc été faite en ampoule ouverte jusque vers 750°, sans qu'on puisse constater aucune trace d'altération de la substance.

Fig. 9. — Fe^2O^3,PbO.

Ce ferrite s'est d'abord trouvé dans un état instable au point de vue magnétique : un premier chauffage de 455°6 à 712°4 a donné la courbe I de la figure 9 : si nous faisons sur chacune des susceptibilités mesurées la correction du paramagnétisme constant de Fe^2O^3 nous obtenons deux portions de droites (II et III) avec probablement une courbure au voisinage du point de Curie (1).

Par recuit vers 750° la susceptibilité a augmenté avec le

(1) Cette courbure se manifeste chez presque tous les ferromagnétiques.

temps et est venue se stabiliser à une valeur plus élevée de 2 o/o environ. A partir de ce moment la variation de χ_m en fonction de t a été parfaitement réversible et j'ai déterminé entre 500° et 750° la courbe IV (qui a été décalée vers la droite sur la figure 9, par rapport à la courbe I, pour permettre la distinction des deux courbes à l'échelle utilisée). Après correction du paramagnétisme constant on obtient la droite V qui détermine un point de Curie paramagnétique $\theta_p = 442°2$ C. légèrement supérieur au point de Curie ferromagnétique $\theta_f = 435°$ C. déterminé par Chaudron et Forestier.

TABLEAU XIX. — Fe^2O^3, PbO.

t° centigrades	$10^6.\chi_m$	$1/\chi_m$	$\chi_m.10^6 - 1573$	$\frac{1}{\chi_m - 1573.10^{-6}}$	C_m	n	θ
455,6	9656	103,6	8083	123,7	courbure		
497,7	4233	236,2	2660	375,9			
537,4	3085	324,1	1512	661,4			
573,9	2633	379,8	1060	943,4	0,1276	5,03	453°1 C
612,9	2371	421,8	798	1253			
652,5	2230	448,4	657	1522			
682,5	2155	464,0	582	1718	0,1507	5,46	421°7 C
712,4	2094	477,5	521	1919			
500,6	4356	229,6	2783	359,3			
501,0	4343	230,2	2770	361,0			
524,7	3571	280,0	1998	500,5			
546,7	3146	317,8	1573	635,7			
561,7	2947	339,3	1374	727,8			
578,4	2773	360,6	1200	833,3			
592,7	2649	377,5	1076	929,4			
612,7	2526	395,9	953	1049			
620,8	2488	401,9	915	1093	0,1618	5,65	442°2 C
633,1	2427	412,0	854	1171			
644,0	2379	420,3	806	1241			
646,4	2369	422,1	796	1256			
665,6	2300	434,8	727	1375,5			
686,1	2243	445,8	670	1492,5			
703,1	2195	455,6	622	1608			
704,1	2195	455,6	622	1608			
718,7	2163	462,3	590	1695			
747,5	2107	474,6	534	1873			

Les trois moments déterminés (tableau XIX) sont faibles, tous compris entre 5 et 6 magnétons expérimentaux et du même ordre de grandeur que ceux observés avec le ferrite de magnésie (tableau XVIII).

Fe^2O^3, CuO. — Le ferrite de cuivre étudié se présentait sous l'aspect d'une poudre noire fortement magnétique de point de Curie ferromagnétique $\theta_f = 455^0$ C. (Chaudron et Forestier). J'ai fait six mesures de susceptibilités paramagnétiques entre 518°8 C. et 709°5 C. : à une température plus

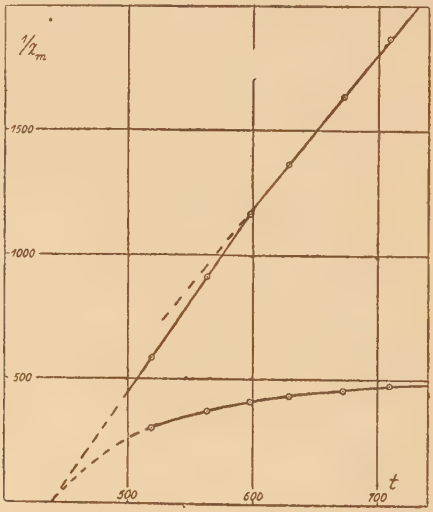


Fig. 10. — Fe^2O^3, CuO.

élevée le quartz de l'ampoule a été attaqué par le ferrite et les mesures n'ont pas pu être continuées.

Le tableau XX et la figure 10 montrent que les résultats sont tout à fait comparables à ceux donnés par les ferrites de magnésie et de plomb.

1° La représentation graphique de $\frac{1}{\chi_m}$ en fonction de la température est une courbe concave vers l'axe des températures.

Tableau XX. — Fe^2O^3, CuO.

t° centi-grades	$10^6.\chi_m$	$1/\chi_m$	$\chi_m.10^6 - 1573$	$\frac{1}{\chi_m - 1573.10^{-6}}$	C_m	n	θ
518,8	3282	304,7	1709	585,1			
563,1	2670	374,5	1097	911,6	0,1354	5,17	438°1 C
597,9	2431	411,3	858	1165,5			
629,1	2300	434,8	727	1375,5			
672,5	2184	457,9	611	1637	0,1617	5,65	407°4 C
709,5	2108	474,4	535	1869			

2° La correction du paramagnétisme constant de Fe^2O^3 conduit à une droite coudée vers 610°.

3° Les moments calculés sont faibles et fractionnaires (5,17 et 5,65 magnétons).

4° Le point de Curie paramagnétique $\theta_p = 438°1$ C. est ici moins élevé que le point de Curie ferromagnétique déterminé par Chaudron et Forestier.

Fe^2O^3, NiO. — Le ferrite de nickel se présentait sous l'aspect d'une poudre noire de point de Curie ferromagnétique élevé $\theta_f = 590°$ C. (Chaudron et Forestier). Les résultats résumés dans le tableau XXI et la figure 11, permettent de voir

Tableau XXI. — Fe^2O^3, NiO.

t° centi-grades	$10^6.\chi_m$	$1/\chi_m$	$10^6.\chi_m - 1573$	$\frac{1}{\chi_m - 1573.10^{-6}}$	C_m	n	θ
621,0	7208	138,7	5635	177,5			
634,5	5213	191,8	3640	274,7			
662,5	3621	276,3	2048	488,3	0,1352	5,17	597°0 C
663,0	3607	277,2	2034	491,6			
669,2	3469	288,3	1896	527,4			
689,8	3036	329,4	1463	683,5			
716,6	2729	366,4	1156	865,0	....		
731,6	2613	382,7	1040	961,5	....		

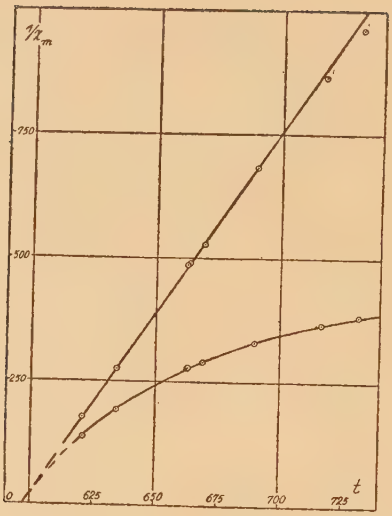


Fig. 11. — Fe^2O^3, NiO.

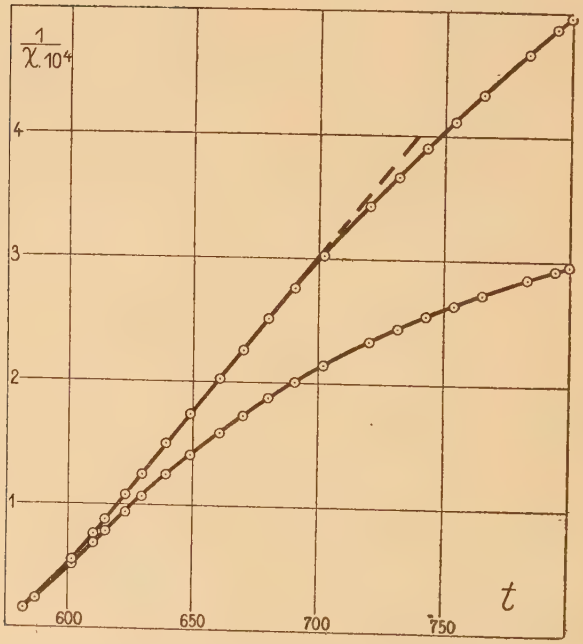


Fig. 12. — Magnétite (mesures de Kopp corrigées du paramagnétisme constant de Fe^2O^3).

que la correction de paramagnétisme constant de Fe^2O^3 ne rectifie pas complètement la courbe expérimentale. C'est que, dans ce ferrite, le monoxyde combiné au sesquioxyde de fer est un oxyde de nickel ; l'ion Ni peut aussi être porteur d'un moment et contribuer en partie à accroître la susceptibilité du ferrite. Nous pouvons rapprocher ce cas de celui de la magnétite : la correction du paramagnétisme constant du sesquioxyde faite aux mesures de Kopp (figure 12) sur la magnétite ne rectifie pas complètement la courbe $\left(\frac{1}{\chi}, T\right)$ et laisse persister une faible courbure qui doit être due à FeO.

Le point de Curie paramagnétique est très peu supérieur au point de Curie ferromagnétique ; le moment calculé à l'aide des points les plus voisins du point de Curie (dans la région où les corrections influent le moins) est faible : 5,17, et il est le même que celui observé pour le ferrite de cuivre au voisinage de son point de Curie.

Fe^2O^3, ZnO. — Ce ferrite est le seul que nous ne connaissions qu'à l'état paramagnétique : même à la température de l'air liquide il n'est pas attirable à l'aimant ; et ceci aussi bien, pour le produit préparé par voie humide par Chaudron et Forestier, que pour le produit préparé par voie sèche par S. Holgersson.

Tableau XXII. — Fe^2O^3, ZnO.

T° absolus	t° centigrades	$10^6 \cdot \chi_m$	$1/\chi_m$	C_m	n	θ
303,3	30,2	14590	68,54	2,932	24,03	102°6 K
388,7	115,6	10216	97,9			
485,6	212,5	7642	130,8			
582,6	309,5	6139	162,9			
674,1	401,0	5256	190,3	3,301	25,50	45°0 K
793,7	520,6	4412	226,6			
903,1	630,0	3837	260,6			
966,0	692,9	3588	278,7			

Ce n'est pas la seule différence entre ce ferrite et les ferrites ferromagnétiques. Les résultats des mesures résumés dans le tableau XXII et la figure 13 montrent que :

1° La susceptibilité mesurée donne *sans correction* entre 0° et 700° C. la loi de Weiss : le sesquioxyde n'a pas conservé son paramagnétisme constant dans cette combinaison.

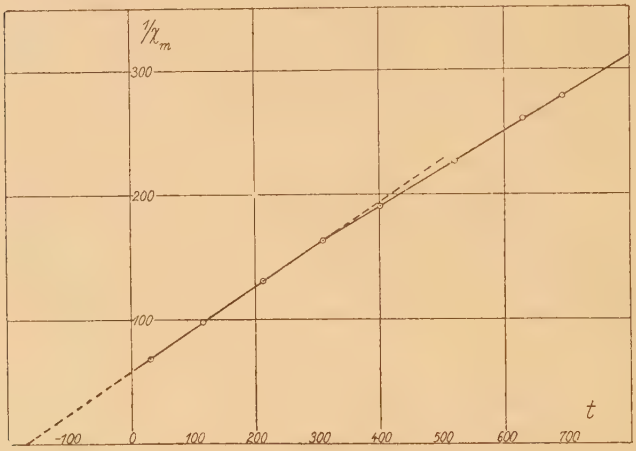


Fig. 13. — Fe^2O^3, ZnO.

2° La représentation en $\left(\frac{1}{\chi}, T\right)$ donne deux portions de droites ; l'une de 0° à 300° C., l'autre de 300° à 700° C. Les moments calculés dans ces intervalles de température : 24,03 et 25,50 magnétons expérimentaux sont beaucoup plus grands que ceux observés dans les ferrites ferromagnétiques, et sont de l'ordre de grandeur de ceux donnés habituellement par les sels de fer.

3° Les moments, comme ceux des sels de fer, s'expriment par des nombres entiers de magnétons ou de demi-magnétons.

4° Les points de Curie (tableau XXII) sont assez voisins du zéro absolu.

Donc, en résumé, le ferrite de zinc se comporte, au point

de vue magnétique, comme *un sel de fer paramagnétique normal.*

Fe^2O^3, CdO. — Le ferrite de cadmium appartient au groupe des ferrites instables : il est tantôt ferromagnétique, tantôt paramagnétique à la température ordinaire.

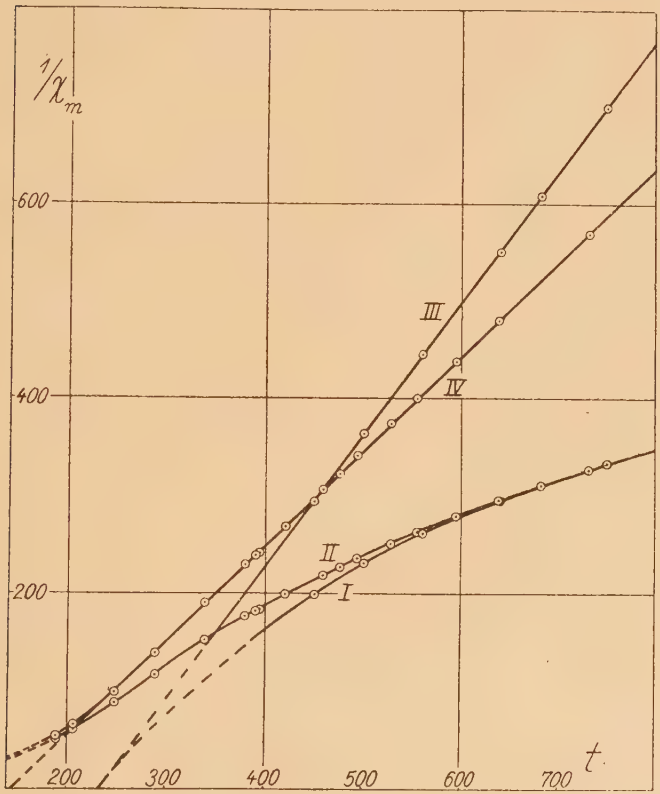


Fig. 14. — Fe^2O^3, CdO (1er échantillon).

L'échantillon étudié par MM. Chaudron et Forestier, recuit à 250°, était fortement ferromagnétique avec un point de Curie voisin de 250° C. Par refroidissement de 380° à la température ordinaire, le ferromagnétisme n'est apparu que

vers 150°. Après un recuit vers 600°, le produit restait paramagnétique même à la température de la neige carbonique.

J'ai étudié deux échantillons de ferrites de cadmium, le premier préparé par voie sèche par M. S. Holgersson, le second préparé par voie humide par M. Rosenstein. Les deux échantillons avaient été fortement recuits l'un et l'autre au cours de leur préparation. Ils ont donné des résultats différents : le premier a été d'abord instable, le second est resté toujours dans le même état.

Echantillon 1. — Ce ferrite était d'abord paramagnétique à la température ordinaire ($\chi = 58{,}88.10^{-6}$ à 32°0 C.). A 300° la susceptibilité croissait avec le temps. J'ai recuit la substance à 732° et la susceptibilité s'est stabilisée. Par refroidissement de 751°5 à 450° j'ai obtenu la courbe I (figure 14). Revenu à la température ordinaire ce ferrite était ferromagnétique.

Après un nouveau recuit à 750°, je n'ai plus retrouvé la courbe I, mais la courbe II qui se superpose à la courbe I aux températures élevées ; elle s'en écarte considérablement aux températures moins élevées. A la température ordinaire le ferrite n'est plus ferromagnétique : cela se traduit graphiquement par un point d'inflexion dans la courbe II vers 225° : au-dessous de cette température la courbe se rapproche très lentement de l'axe des températures et viendrait le couper au voisinage du zéro absolu probablement.

Tableau XXIII. — Fe^2O^3, CdO I, *ferromagnétique*.

t° centigrades	$10^6.\chi_m$	$1/\chi_m$	$\chi_m.10^6 - 1573$	$\frac{1}{\chi_m - 1573.10^{-6}}$	C_m	n	θ
450,4	5011	199,6	3438	290,9			
501,5	4323	231,3	2750	363,6			
561,3	3816	262,0	2243	445,8			
641,3	3387	295,2	1814	551,3	0,7360	12,04	235° C
682,5	3216	310,9	1643	608,6			
751,5	3002	333,1	1429	699,8			

Si nous faisons la correction de paramagnétisme constant du sesquioxyde de fer (tableau XXIII) la courbe I est entièrement rectifiée de 450° à 750° ; elle donne la droite III correspondant à une constante de Curie $C_m = 0{,}7360$ et un moment de 12,04 magnétons. Ce moment est le plus élevé de tous ceux que nous avons trouvés pour un ferrite ferromagnétique.

La même correction apportée aux points de la courbe II fait apparaître une courbure inverse : j'ai calculé la correction qui rectifie le mieux la courbe expérimentale et j'ai trouvé une valeur voisine de $\chi_c = 1300.10^{-6}$ (tableau XXIV) qui conduit à la droite IV de la figure 14 entre 740° et 240° environ. Pour les températures inférieures la correction ne peut pas convenir puisque la courbure de la courbe II est alors de sens inverse.

La nouvelle constante de Curie déterminée est $C_m = 1{,}034$, qui correspond au moment $n = 14{,}27$ magnétons.

TABLEAU XXIV. — Fe^2O^3, CdO I, *paramagnétique*.

t° centigrades	$10^6.\chi_m$	$1/\chi_m$	$10^6.\chi_m - 1300$	$\frac{1}{\chi_m - 1300.10^{-6}}$	C_m	n	θ
189,0	19670	50,84	18370	54,44	courbure		
206,4	16387	61,02	15087	66,28			
248,0	11329	88,27	10029	99,70			
289,4	8501	117,6	7201	138,9			
339,5	6558	152,5	5258	190,2			
379,9	5652	176,9	4352	229,8			
382,9	5659	176,7	4359	229,4			
390,5	5492	182,1	4192	238,5			
394,1	5437	183,9	4137	241,7			
420,3	5026	198,9	3726	268,4			
459,7	4564	219,1	3264	306,4	1,034	14,27	144° C
476,1	4404	227,1	3104	322,2			
494,0	4234	236,2	2934	340,8			
528,4	3973	251,7	2673	374,1			
555,4	3801	263,1	2501	399,8			
594,9	3583	279,1	2283	438,0			
638,8	3381	295,8	2081	480,5			
732,0	3055	327,3	1755	569,8			

Ce moment est plus élevé que celui de la variété ferromagnétique,

donc *dans cette transformation du ferrite de cadmium de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique, le paramagnétisme variable a augmenté, mais le paramagnétisme constant superposé a diminué.*

J'ai essayé par des recuits et refroidissements successifs à différentes températures de ramener ce ferrite dans l'état ferromagnétique que j'avais obtenu d'abord, mais je n'y suis pas parvenue.

Echantillon 2. — J'ai alors étudié un second échantillon de ferrite de cadmium, préparé par voie humide, et recuit vers 700° à 800° : il était paramagnétique et s'est montré parfaitement stable ; je n'ai pu l'amener dans un autre état.

Les résultats résumés dans le tableau XXV, donnent la courbe I de la figure 15 de courbure faible ; la correction de paramagnétisme de Fe^2O^3 fait apparaître une courbure inverse beaucoup plus accentuée (courbe III). Le calcul conduit, pour la correction rectifiant le mieux la courbe I, à $\chi_c = 770.10^{-6}$, on obtient alors la droite II.

Tableau XXV. — Fe^2O^3, CdO II.

t° centigrades	$10^6\,\chi_m$	$1/\chi_m$	$\chi_m.10^6 - 770$	$\frac{1}{\chi_m - 770.10^{-6}}$	C_m	n	θ
174,4	8666	115,4	7896	126,6			
270,4	6289	159,0	5519	181,2			
365,8	5057	197,7	4287	233,3			
450,7	4356	229,6	3586	278,0			
518,5	3954	252,9	3184	314,1			
568,5	3706	269,8	2936	340,6	1,826	18,96	215°5 K
627,0	3441	290,6	2671	374,4			
679,1	3254	307,3	2484	402,6			
711,2	3149	317,6	2379	420,3			
755,4	3012	332,0	2242	446,0			

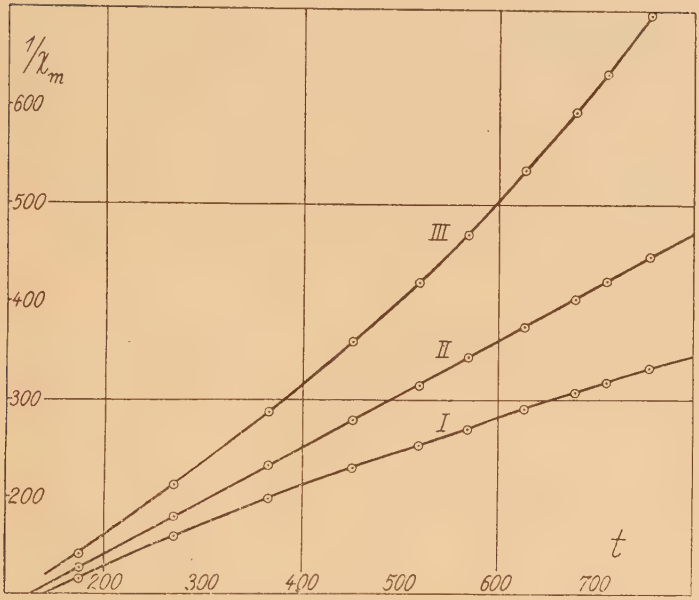


Fig. 15. — Fe^2O^3, CdO (2e échantillon).

La constante de Curie déterminée est $C_m = 1{,}826$, et le moment 18,96 magnétons expérimentaux.

Donc, pour cet échantillon, le paramagnétisme constant superposé est faible et le moment est assez élevé.

Conclusions. — En résumé, nous avons constaté que :

1° dans tous les ferrites ferromagnétiques, le paramagnétisme constant du sesquioxyde de fer se conserve intégralement et le paramagnétisme variable du ferrite est faible (moment compris entre 4,71 et 12,04 magnétons expérimentaux);

2° le moment, dans ces ferrites, est souvent fractionnaire;

3° dans le ferrite de zinc, qui est toujours paramagnétique, le paramagnétisme constant de Fe^2O^3 a complètement disparu; les moments observés sont élevés (24 et 25,5 magné-

tons) et ils s'expriment de la manière habituelle en magnétons de Weiss ;

4° le ferrite de cadmium, dans l'état paramagnétique, donne deux cas intermédiaires entre les précédents : moments plus élevés, et correction de paramagnétisme constant décroissant à mesure que le moment du ferrite augmente.

Le tableau XXVI résume ces résultats :

Tableau XXVI

	Paramagnétisme constant	Moments
Ferrites de Mg, Pb, Cu, Ni .	1573.10^{-6}	4,71 à 7,35
Ferrite de Cd (ferromagn.) .	1573.10^{-6}	12,04
Ferrites de Cd (paramagn.) .	1300.10^{-6}	14,27
	770.10^{-6}	18,96
Ferrite de Zn	0	24,06
	0	25,50

Ferrites mixtes de cuivre et zinc. — Un autre exemple de relation entre la correction de paramagnétisme constant et la grandeur du moment nous est fourni par des ferrites mixtes : dans les minéraux naturels on trouve très fréquemment des cristaux mixtes de ferrites ayant le même réseau cristallin.

Les ferrites de cuivre et de zinc ont, au point de vue magnétique, comme nous l'avons vu plus haut, des propriétés très différentes : le premier, ferromagnétique, conserve entièrement le paramagnétisme de Fe^2O^3 ; le second, paramagnétique, ne conserve aucun paramagnétisme constant. Ces deux composés ont la même structure cristalline avec des paramètres très voisins (Holgersson). Il est intéressant de chercher si, les deux ferrites cristallisant ensemble, l'un des deux impose ses propriétés à l'autre.

J'ai étudié deux de ces composés et les propriétés observées sont intermédiaires entre celles des ferrites purs.

Ces composés ont été préparés par M. Rosenstein à l'Institut de Chimie de Strasbourg, à partir de solutions titrées de chlorures de zinc, de cuivre et de fer, mélangées dans les proportions voulues pour obtenir :

$2Fe^2O^3$, CuO, ZnO

et $4Fe^2O^3$, CuO, 3ZnO.

Le premier est fortement attirable à l'aimant, le second non.

Tableau XXVII. — $2Fe^2O^3$, CuO, ZnO.

t° centi-grades	$10^6.\chi_m$	$1/\chi_m$	$\chi_m\ 10^6 - 1336$	$\frac{1}{\chi_m - 1336.10^{-6}}$	C_m	n	θ
353,0	7201	138,9	5865	170,5			
418,4	4886	204,7	3550	281,7			
488,8	3793	263,6	2457	407,0			
549,5	3282	304,7	1946	513,9	0,5718	10,61	256°1 C
613,4	2928	341,5	1592	628,1			
671,5	2715	368,3	1379	725,2			
701,0	2617	382,1	1281	780,6			
704,9	2599	384,8	1263	791,8			

Tableau XXVIII. — $2^4Fe^2O^3$, CuO, 3ZnO.

t° centi-grades	$10^6.\chi_m$	$1/\chi_m$	$\chi_m.10^6 - 806$	$\frac{1}{\chi_m - 806\ 10^{-6}}$	C_m	n	θ
375,5	5710	175,1	4904	203,9			
465,7	4665	214,1	3859	259,1			
560,1	3995	250,3	3189	313,6	1,955	19,62	— 73° C
637,1	3615	276,6	2809	356,0			
716,0	3268	306,0	2462	406,2			

Les résultats des mesures résumés dans les tableaux XXVII et XXVIII permettent de tracer les courbes I des figures 16 et 17, de courbure peu accentuée : la correction totale du

paramagnétisme de Fe^2O^3 est trop forte et produit une courbure inverse. Une correction de 1336.10^{-6} pour le premier ferrite mixte et de 806.10^{-6} pour le second rectifient ces

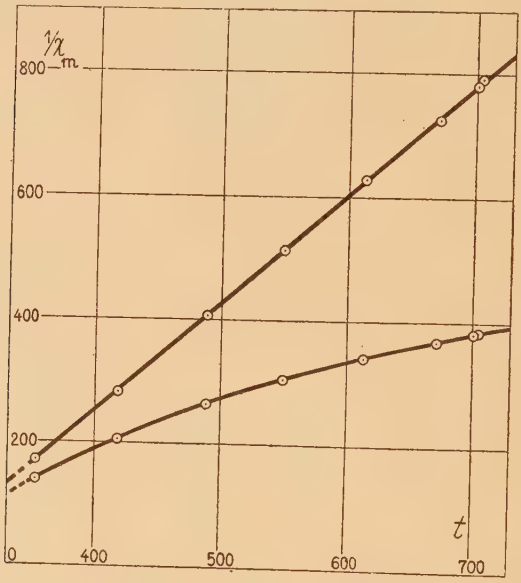


Fig. 16. — $2FeO^3$, CuO, ZnO.

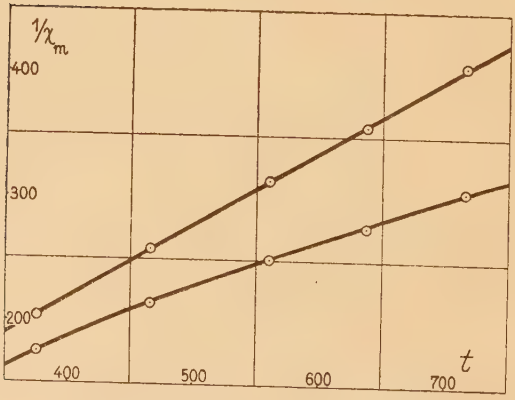


Fig. 17. — $4Fe^2O^3$, CuO, 3ZnO.

courbes. Les constantes de Curie déterminées dans ces conditions sont : 0,5718 et 1,955 auxquelles correspondent les moments moyens de 10,61 et 19,62 magnétons : donc à mesure que la correction diminue le moment augmente.

Si nous traçons un graphique (fig. 18) en portant en abscisses les constantes de Curie et en ordonnées les correc-

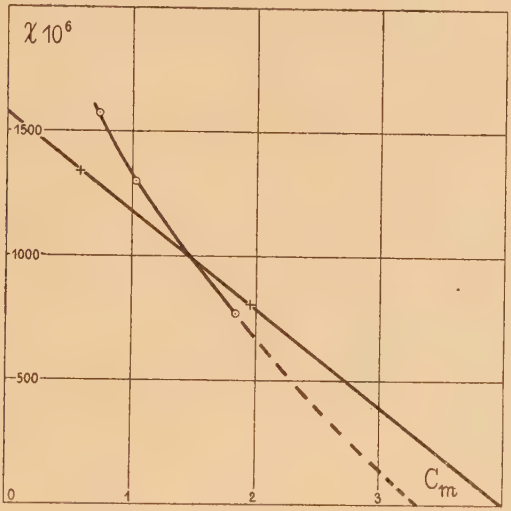


Fig. 18. — Relation entre la constante de Curie et le paramagnétisme constant dans les ferrites mixtes + et les ferrites de cadmium ⊙.

tions de paramagnétisme constant, nous constatons, que la droite qui joint les deux points observés pour les ferrites mixtes coupe l'axe des ordonnées à $\chi = 1573.10^{-6}$, valeur du paramagnétisme constant de Fe^2O^3, et l'axe des abscisses à $C_m = 3{,}980$ qui correspond à $n = 28$ magnétons, l'un des moments normaux de l'ion ferrique.

Donc tout se passe comme s'il y avait un simple mélange, à cela près que les deux composants auraient le même point de Curie paramagnétique dans le mélange : le cuivre n'aurait aucune action sur le moment du fer et le zinc ioni-

serait le fer et ferait apparaître le moment 28 magnétons de l'ion Fe'''.

Si nous portons sur le même graphique (fig. 18), les résultats obtenus avec le ferrite de cadmium, dans les trois états observés, la variation n'est pas linéaire : la constante de Curie augmente plus rapidement que ne diminue la correction de paramagnétisme constant ; la courbe obtenue s'extrapole facilement vers une des valeurs de Cm trouvée pour le ferrite de zinc avec une correction nulle.

III. — Hercynite.

L'hercynite Al^2O^3, FeO, isomorphe de la magnétite, contient seulement l'ion ferreux Fe'' comme ion magnétique : l'étude de ce composé nous indiquera comment se comporte l'oxyde FeO, au point de vue magnétique, dans ses combinaisons avec un sesquioxyde.

L'hercynite n'est connue qu'à l'état de produit naturel, et comme tous les minéraux de ce genre contient en général des cristaux mixtes où l'aluminium peut par exemple être remplacé par du fer : les cristaux obtenus sont alors ferromagnétiques et ne conviennent pas pour l'étude du paramagnétisme de FeO : sur les quatre échantillons que j'ai pu me procurer, de trois provenances différentes, un seul n'était pas attirable à l'aimant : cet échantillon s'est du reste montré assez instable, après un chauffage à 300° les mesures sont devenues irrégulières.

Tableau XXIX. — Al^2O^3, FeO.

t° centigrades	$10^6 . \chi_m$	$1/\chi_m$	θ	$\chi_m(T + 142,4)$	C_m	n
14,5	8624	115,95		3,7088		
93,9	7282	137,32	— 142°4 K	3,7095	3,709	27,02
210,1	5928	168,69		3,7088		

Je ne conserverai que les premières mesures (tableau XXIX).

Le fer possède donc ici le moment 27 magnétons qui est un des moments habituels de l'ion ferreux : l'hercynite se comporte comme un sel ferreux au point de vue magnétique.

Dans la magnétite, l'ion ferreux doit conserver cette propriété et on doit lui attribuer une partie du paramagnétisme observé : si FeO conserve son moment, cette part sera variable avec la température, mais elle sera toujours faible surtout si, comme dans l'hercynite, elle correspond à un point de Curie très éloigné.

IV. — Chromites.

On pouvait penser que les chromites par analogie avec les ferrites posséderaient des propriétés magnétiques très marquées : ferromagnétisme et conservation du paramagnétisme constant du chrome en combinaison. Or, M. Forestier *(loc. cit.)* a montré que, ni le sesquioxyde de chrome, ni les chromites de nickel, de cuivre, et de plomb, ne sont ferromagnétiques. Il était intéressant de faire l'étude thermomagnétique de ces composés.

Mes mesures ont porté sur trois chromites :

1° *Un chromite de zinc* préparé par voie sèche par M. S. Holgersson et étudié aux rayons X par cet auteur qui a montré, que le réseau cristallin des chromites est le même que celui des ferrites, avec des paramètres très voisins. M. Hocart a de nouveau examiné ce chromite aux rayons X ; le radiogramme obtenu décelait la présence d'une petite quantité de Cr^2O^3 non combiné (10 à 15 o/o).

Au point de vue magnétique, le chromite de zinc a donné les résultats indiqués dans le tableau XXX : la variation de $\frac{1}{\chi_m}$ en fonction de T est linéaire; le moment déterminé pour l'ion Cr''' est voisin de 19 : mais la proportion de

chrome dans le mélange étant mal connue, la valeur absolue du moment ne peut être donnée avec plus de précision.

Tableau XXX. — Cr^2O^3, ZnO.

t° centigrades	$10^6 \cdot \chi_m$	$1/\chi_m$	θ	$\chi_m(T - \theta)$	C_m	n
24,3	2719	367,8		1,865		
69,7	2546	392,8		1,863		
114,6	2398	417,0	— 388°7 K	1,862	1,864	∼ 19
202,6	2158	463,4		1,865		
267,7	2005	498,7		1,864		

Il semble bien que le chromite de zinc se comporte comme un sel chromique, de même que le ferrite de zinc se comporte comme un sel ferrique. Par analogie le chromite de magnésium aurait aussi pu se comporter comme le ferrite de magnésium : il n'en est rien.

2° *Chromite de magnésium.* — Le chromite de magnésium que j'ai étudié avait été préparé par E. Dufau (1) au laboratoire de M. Moissan : ce produit obtenu à température très élevée (arc électrique) est cristallisé et correspond exactement à la formule Cr^2O^3, MgO.

Tableau XXXI. — Cr^2O^3, MgO.

t° centigrades	$10^6 \cdot \chi_m$	$1/\chi_m$	θ	$\chi_m(T - \theta)$	C_m	n
14,5	2836	352,6		$1,844_5$		
103,6	2493	401,1		$1,843_5$		
178,5	2263	441,9	— 362°8 K	$1,843_1$	1,844	19,06
348,5	1874	533,6		$1,844_7$		
408,4	1768	565,6		$1,842_1$		

(1) Dufau. *Annales de Chim. et de Phys.*, VII, 12, 1897, p. 257. Je dois ces produits à l'obligeance de M. P. Pascal à qui j'adresse ici mes très vifs remerciements.

Les mesures magnétiques, résumées dans le tableau XXXI, montrent que ce chromite se comporte comme un sel chromique avec un point de Curie très fortement négatif.

3° *Le chromite de calcium*, également préparé par E. Dufau, a donné un résultat analogue (tableau XXXII) : moment habituel des sels chromiques et point de Curie encore fortement négatif.

Tableau XXXII. — Cr^2O^3, CaO.

t° centigrades	$10^6 . \chi_m$	$1/\chi_m$	θ	$\chi_m(T - \theta)$	C_m	n
18,2	3642	274,6		$1,842_5$		
68,8	3311	302,0		$1,842_6$		
130,9	2979	335,7	− 214°6 K	$1,842_8$	$1,842_3$	19,05
200,5	2674	374,0		$1,840_2$		
286,6	2381	420,0		$1,843_6$		

Le moment déterminé pour l'ion chromique dans les chromites est très voisin du nombre entier 19,0 : c'est une confirmation nouvelle de cette valeur du moment de l'ion Cr''' (chapitre III, page 44).

Nous pouvons résumer dans le tableau XXXIII les résultats fournis par les corps étudiés dans ce chapitre.

TABLEAU XXXIII

Composés	C_m	o degrés C	n	Paramag. constant	Intervalle de temp. exploré degré C
Fe^2O^3	0	675°	0	1573.10^{-6}	
Fe^3O^3, MgO 1er échantillon	0,1733	324,1	5,85	1573.10^{-6}	325° à 475°
	0,2207	282,1	6,65	1573.10^{-6}	475 à 725
Fe^3O^3, MgO 2e échantillon	0,1126	361,8	4,71	1573.10^{-6}	370 à 460
	0,1855	301,3	6,04	1573.10^{-6}	460 à 518
	0,2740	199,5	7,35	1573.10^{-6}	518 à 720
Fe^2O^3, PbO états instables	0,1276	453,1	5,02	1573.10^{-6}	530 à 615
	0,1507	421,7	5,46	1573.10^{-6}	615 à 720
Fe^2O^3, PbO état stable	0,1618	442,2	5,65	1573.10^{-6}	500 à 750
Fe^2O^3, CuO	0,1354	438,1	5,17	1573.10^{-6}	500 à 600
	0,1617	407,4	5,65	1573.10^{-6}	600 à 720
Fe^2O, NiO	0,1352	597,0	5,17	1573.10^{-6}	620 à 700
Fe^2O^3, CdO état instable ferromag.	0,7360	235,0	12,04	1573.10^{-6}	450 à 750
Fe^2O^3, CdO état stable paramag.	1,034	144,0	14,27	1300.10^{-6}	240 à 730
Fe^2O^3, CdO stable paramag.	1,826	— 57,6	18,96	770.10^{-6}	170 à 760
	2,932	−170,5	24,04	0	0 à 300
Fe^2O^3, ZnO	3,301	−228,1	25,50	0	300 à 700
$2Fe^2O^3$, CuO, ZnO	0,5718	251,1	10,61	1336.10^{-6}	350 à 705
$4Fe^2O^3$, CuO, 3ZnO	1,955	— 73,0	19,62	806.10^{-6}	375 à 716
Al^2O^3, FeO	3,709	−142,4 K	27,02	0	0 à 210
Cr^2O^3, ZnO	1,864	−388,7 K	∾ 19	0	0 à 270
Cr^2O^3, MgO	1,844	−362,8 K	19,06	0	0 à 410
Cr^2O^3, CaO	1,842	−214,6 K	19,05	0	0 à 300

CONCLUSIONS

I. Réseau cristallin des ferrites. — Nous avons trouvé de très grandes différences entre les propriétés magnétiques des divers groupes de ferrites et, en particulier, le ferrite de zinc se différencie totalement des autres ferrites. On pouvait penser trouver une explication dans une différence de structure cristalline de ces composés.

Les réseaux cristallins des ferrites, étudiés au moyen des rayons X par M. S. Holgersson (*loc. cit.*), étaient tous du même type : tous ces produits avaient la structure du spinelle (Al^2O^3, MgO) avec des paramètres extrêmement voisins :

Fe^2O^3, MgO. .	$a = 8{,}342 \pm 0{,}005$ A^0
Fe^2O^3, CuO. .	$a = 8{,}445 \pm 0{,}002$ A^0
Fe^2O^3, ZnO . .	$a = 8{,}403 \pm 0{,}004$ A^0
Fe^2O^3, CdO . .	$a = 8{,}731$ A^0
Fe^2O^3, NiO . .	$a = 8{,}414$ A^0
Fe^2O^3, FeO . .	$a = 8{,}417$ A^0

M. Hocart a vérifié que les ferrites de magnésium et de zinc de MM. Chaudron et Forestier, préparés par une méthode différente possédaient bien le même réseau et a déterminé les paramètres suivants :

Fe^2O^3, MgO . .	$a = 8{,}32 \pm 0{,}04$ A^0
Fe^2O^3, ZnO . .	$a = 8{,}42 \pm 0{,}04$ A^0

qui sont en bon accord avec ceux trouvés par M. S. Holgersson.

M. Forestier (1) a, dans une étude plus récente, montré que tous les ferrites n'ont pas la même structure cristalline ; les ferrites de cuivre, fer, nickel, magnésium et zinc ont bien la structure du spinelle ; mais les ferrites de strontium, baryum et plomb semblent plutôt présenter le mode d'arrangement hexagonal compact ; quant au ferrite de cadmium il aurait aussi cette forme cristalline à l'état ferromagnétique ; à l'état paramagnétique il aurait la structure du cube à faces centrées : l'instabilité des propriétés magnétiques de cette substance proviendrait de ce que la forme cristalline préparée à basse température, qui entraîne le ferromagnétisme, est une forme instable.

(1) H. Forestier. *Comptes Rendus*, 192, 1931, p. 842.

Mais le ferrite de zinc, dans ces différentes études, a toujours été trouvé analogue au point de vue de la structure cristalline aux ferrites ferromagnétiques : son réseau ne présente aucun caractère particulier de nature à expliquer ses propriétés magnétiques exceptionnelles ; son paramètre est compris entre ceux des ferrites de magnésie et de cuivre.

Dans tous les ferrites c'est l'ion ferrique qui est porteur du moment ; dans les ferrites ferromagnétiques et dans le ferrite de zinc il occupe toujours les mêmes positions dans le réseau ; il s'ensuit que ses propriétés magnétiques dépendent de la nature des autres atomes placés aux nœuds voisins du réseau.

II. Paramagnétisme constant superposé au paramagnétisme variable. — La conservation du paramagnétisme constant du sesquioxyde de fer dans ses combinaisons ferromagnétiques est un fait nouveau qui n'avait pas été observé jusqu'ici.

Cabrera et Duperier (1) ont interprété les résultats qu'ils ont obtenus sur quelques terres rares en imaginant que la susceptibilité mesurée est la somme de deux termes : l'un variable et l'autre constant.

Ce paramagnétisme constant calculé est du reste différent pour les divers ions et aussi, pour les divers composés du même métal sur lesquels ont porté les mesures : sulfate anhydre et oxyde.

Pour le samarium ces auteurs trouvent un paramagnétisme faible, qui semble à peu près constant :

$Sm^2(SO^4)^3$. $\chi_{const.} = 975.10^{-6}$ $\chi_{Sm} = (1063 \pm 10)10^{-6}$
Sm^2O^3 . . $\chi_{const.} = 935.10^{-6}$ $\chi_{Sm} = (951{,}9 \pm 5)10^{-6}$

S. Freed (2) a trouvé que le sulfate de samarium hydraté : $Sm^2(SO^4)^3$, $8H^2O$ possède bien un paramagnétisme variable,

(1) Cabrera et Duperier, *C. R.*, 188, 1929, p. 1640.
(2) S. Freed. *Journ. of the Am. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 2702.

mais qui n'obéit pas à la loi de Weiss : la variation de $\frac{1}{\chi}$ en fonction de la température (fig. 19) est concave vers l'axe des températures. J'ai calculé la correction de paramagnétisme constant nécessaire pour rectifier cette courbe : j'ai trouvé la valeur : $\chi = 809 . 10^{-6}$, qui n'est pas très éloignée des déterminations de Cabrera et Duperier.

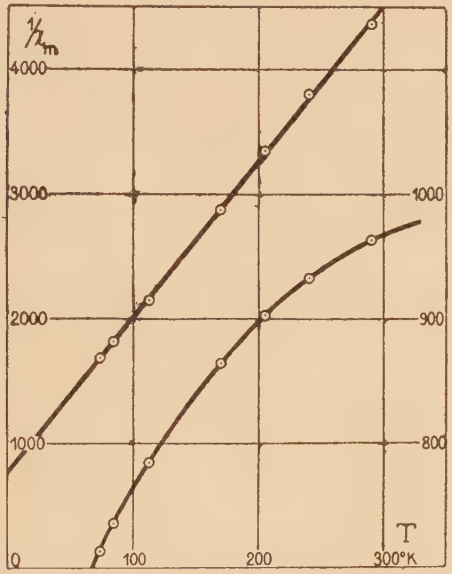


Fig. 19. — $Sm^2(SO^4)^3$, $8H^2O$.
Mesures de S. Freed : courbe inférieure.
Valeurs corrigées d'un paramagnétisme constant : droite supérieure.

Cabrera (1) a fait précédemment une détermination de la susceptibilité du sulfate de samarium hydraté à la température ordinaire : à cette époque il avait déduit de cette seule mesure, en admettant la loi de Curie le moment 7,64 magnétons expérimentaux pour le samarium.

(1) Cabrera. *C. R.*, 180, 1925, p. 668.

Les mesures de Freed montrent que ce calcul est incorrect.

En admettant la loi :

$$(\chi_m - 809 . 10^{-6})(T - \theta) = C_m.$$

J'ai déterminé les constantes suivantes :

$$C_m = 0{,}0808$$
$$\theta = -62^{0}5 \text{ K.}$$

et pour le moment de l'ion Sm''' :

$$n = 4{,}0 \text{ magnétons.}$$

Hund (1) a calculé, en se basant sur des considérations quantiques, que l'ion Sm''' devait avoir un moment égal à 4,2 magnétons. Etant donné l'incertitude possible dans la détermination de la correction, l'accord du résultat déduit des mesures de Freed, avec cette valeur, est satisfaisant.

III. Saturation ferromagnétique. — MM. P. Weiss et R. Forrer (2) ont déterminé le moment du fer dans la magnétite, aux basses températures et ont trouvé $n = 10{,}10$ magnétons.

Dans la région paramagnétique, les mesures de Kopp corrigées du paramagnétisme constant de Fe^2O^3 et du paramagnétisme variable de FeO donnent un moment que l'on peut évaluer approximativement à 9 magnétons (3).

Dans les ferrites ferromagnétiques que j'ai étudiés, sauf le ferrite de cadmium, les moments sont beaucoup plus faibles.

M. Forrer a cherché à mesurer sur les ferrites mêmes

(1) Hund. *Z. für Physik*, 33, 1925, p. 855. Linienspektren und Periodisches System der Elemente (J. Springer, Berlin, 1927).

(2) P. Weiss et R. Forrer. *Ann. de phys.*, Xe série, t. XII, 1929, p. 279.

(3) P. Weiss. *Rapport Conseil Solvay*, 1931.

ayant servi à mon étude, la saturation aux basses températures : en général les ferrites se sont montrés très durs magnétiquement et la saturation n'a pu être suffisamment approchée, dans les conditions de l'expérience, que pour les ferrites de cuivre et de nickel. Ces mesures ont conduit aux moments suivants :

Fe^2O^3, NiO . . . $n = 5{,}5$ magnétons
Fe^2O^3, CuO . . . $n = 5{,}4$ magnétons.

Pour le ferrite de nickel, au-dessus du point de Curie, j'ai observé le moment un peu plus faible, 5,17 magnétons. Pour le ferrite de cuivre j'ai déterminé les deux moments 5,17 et 5,65 magnétons dans l'intervalle de température exploré : la moyenne de ces deux valeurs est : 5,41.

IV. Paramagnétisme constant. — Le paramagnétisme constant est le même dans le fer γ (cube à faces centrées), dans Fe^2O^3 (rhomboédrique), dans les ferrites du groupe des spinelles et dans le ferrite de cadmium ferromagnétique (assemblable hexagonal compact). Donc, ni le réseau cristallin, ni la présence d'un métal bivalent comme Mg, Cu..., ni la liaison avec cet atome n'interviennent dans la production du paramagnétisme constant.

V. Tentative d'interprétation des propriétés des ferrites. — A. *Point de Curie.* — Le sesquioxyde de fer possède un point de Curie, situé à 675°, mis en évidence, en particulier, par une anomalie de dilatation. Dans les ferrites du premier groupe les points de Curie ferromagnétiques sont compris entre 315° et 590°. Ceux du ferrite de cadmium paramagnétique et du ferrite de zinc se trouvent, s'ils existent, à des températures très basses, inférieures à — 180° C.

D'après R. Forrer le point 0 ferromagnétique dépend d'une certaine manière du nombre de contacts efficaces entre orbites électroniques des atomes magnétiques. Sa température aug-

mente suivant une loi bien définie avec le nombre des contacts (1). Ainsi pour Fe^2O^3, $\theta = 675^0$ correspondrait à 10 contacts, pour F^2O^3, FeO, $\theta = 581^0$ correspondrait à 8 contacts et pour Fe^2O^3, ZnO il n'y aurait aucun contact efficace entre atomes Fe.

La diversité des points de Curie chez les ferrites tiendrait donc à ce que l'atome bivalent supprimerait suivant sa nature un nombre plus ou moins grand de contacts.

Cette suppression n'exige pas nécessairement que les atomes s'écartent. Une rotation peut produire le même effet. Ce serait le cas si les contacts efficaces étaient ceux qui existent entre certaines orbites électroniques situées dans un plan déterminé de l'atome. On s'explique ainsi que le nombre des contacts puisse être très variable d'un ferrite à l'autre bien que les paramètres des réseaux soient extrêmement voisins.

L'atome de zinc, peut-être par suite de sa forte anisotropie, agit de façon particulièrement efficace sur les contacts puisqu'il les fait disparaître tous.

B. *Paramagnétisme constant.* — Néel (2) a construit une théorie de ce paramagnétisme en admettant l'existence d'une énergie d'interaction entre atomes voisins, fortement variable avec la direction et tendant à maintenir orientés les axes magnétiques. Le paramagnétisme est indépendant de la température lorsque deux atomes voisins sont liés de telle manière que leurs axes soient antiparallèles. Le moment résultant est alors nul; la légère rotation des axes, produite par le champ, donne le paramagnétisme constant.

De plus Néel a montré que le chrome, qui possède à l'état libre un paramagnétisme constant, prend lorsqu'il est dis-

(1) Cette relation, encore inédite, due à Forrer, entre le nombre de contacts efficaces et le point de Curie paraît se vérifier notamment dans les cas où la structure du réseau est connue et où le nombre de contacts est petit.

(2) *Thèse Strasbourg*, 1931.

sous en faible proportion dans l'or, un paramagnétisme ordinaire obéissant à la loi de Weiss. La dilution dans certains solvants a donc pour effet de détruire le couplage antiparallèle et de permettre à chaque atome d'obéir pour son propre compte à l'agitation thermique.

Un mécanisme du même genre paraît pouvoir expliquer les propriétés magnétiques des ferrites. Dans ce but considérons les deux atomes de fer contenus dans une molécule comme liés assez rigidement pour que l'agitation thermique ne modifie pas leur orientation mutuelle. La déformation du système due au champ produira le paramagnétisme constant.

C. *Moment atomique.* — Dans Fe^2O^3 les axes des deux atomes seront supposés rigoureusement antiparallèles et les deux moments égaux. Le moment résultant sera donc nul et aucun paramagnétisme variable ne se manifestera. Ce sont les atomes de fer qui produisent le paramagnétisme constant et tous y contribuent de la même manière. Il en est de même dans les ferrites qui possèdent le même paramagnétisme constant. Dans les ferrites le paramagnétisme variable et le ferromagnétisme sont aussi dus aux atomes de fer, puisque Fe^2O^3, MgO possède ces propriétés tandis que Al^2O^3, MgO en est dépourvu. Si l'on adopte la théorie de Néel, cette remarque exige que l'on attribue le moment élémentaire à un système formé de deux atomes couplés.

On pourrait admettre pour cela que les deux moments antiparallèles n'ont pas même grandeur. Mais si chacun d'eux est égal à un nombre entier de magnétons, il doit encore en être de même pour leur différence. Ce n'est pas ce que donne l'expérience.

On peut encore considérer les deux moments comme faisant entre eux un angle invariable, peu inférieur à 180°, et dont on peut imaginer que la valeur soit imposée par un principe de quantification. Le paramagnétisme constant peut être identique à celui de Fe^2O^3, si à égalité des moments, la rigidité de l'articulation reste la même que dans cette substance.

Dans Fe^2O^3, ZnO, par suite de la disparition des contacts, déjà signalée à propos des points de Curie, le couplage entre atomes de fer n'existe plus ; le paramagnétisme obéissant à la loi de Weiss doit se manifester seul et l'on doit s'attendre à trouver l'une des constantes de Curie habituelles de l'ion Fe'''.

D. *Grandeur du moment atomique.* — Un même ferrite, le ferrite de magnésie, fournit plusieurs valeurs du moment élémentaire. Cela provient d'une part de ce que les divers échantillons sont différents, d'autre part de ce que chacune des droites fournies par un même échantillon correspond à un moment distinct.

Ces deux phénomènes : existence de variétés magnétiques multiples et droites coudées ont été observés à maintes reprises (voir p. 36, note 2); ils ne sont pas particuliers aux ferrites. Ils se présentent chez ces composés exactement avec les mêmes caractères que chez les autres substances.

Avec le modèle admis plus haut le moment observé est la résultante de deux moments identiques, dus aux ions Fe''', rigidement liés sous un angle peu inférieur à 180°.

D'après ce qui vient d'être dit, il est vraisemblable que la multiplicité des valeurs du moment élémentaire chez les ferrites tient à l'existence d'un grand nombre de variétés magnétiques de l'ion Fe'''.

Il serait plus difficile d'admettre que chaque valeur du moment correspond à un angle de couplage particulier. Les raisons qui s'y opposent sont : 1° l'analogie des caractères des changements de moment dans les ferrites et dans les autres substances. 2° Le fait qu'une même valeur du moment se présente souvent chez deux ferrites différents. 3° L'identité du paramagnétisme constant chez tous les ferrites.

On peut admettre que l'angle des deux moments est le même dans tous les cas et essayer de retrouver les moments observés en partant des diverses valeurs vraisemblables pour l'ion Fe''' : en les divisant toutes par un même coefficient on obtiendra la résultante des deux moments couplés

Ce coefficient devra comprendre le facteur $\sqrt{2}$ puisque la masse du système porteur du moment élémentaire est le double de celle d'un ion. Pensant à une quantification de nature particulière, on peut admettre que l'autre facteur est un nombre entier : 3.

En fait, il se trouve qu'en divisant les moments successifs de l'ion Fe''' par $3\sqrt{2}$, on retrouve, à peu de chose près les valeurs expérimentales obtenues pour les ferrites (tableau XXXIV).

Tableau XXXIV

Moment de Fe''' : N	Moments calculés : $\frac{N}{3\sqrt{2}}$	Moments observés : n
31	7,31	7,35 Fe^2O^3, MgO
28	6,60	6,65 Fe^2O^3, MgO
25,5	6,02	6,04 Fe^2O^3, MgO
25	5,87	5,85 Fe^2O^3, MgO
24	5,65	5,65 Fe^2O^3, CuO ; Fe^2O^3, PbO
23	5,42	5,46 Fe^2O^3, PbO
22	5,18	5,17 Fe^2O^3, CuO ; Fe^2O^3, NiO
21,5	5,06	5,02 Fe^2O^3, PbO
20	4,71	4,71 Fe^2O^3, MgO

Les nombres contenus dans la première colonne du tableau ont été observés pour la plupart. On peut les trouver avec une certaine approximation dans les résultats expérimentaux de divers auteurs : 31 magnétons par Welo (1) dans le pyrophosphate de fer; 28 par plusieurs auteurs dans différents sels; 25,5 et 24 dans le ferrite de zinc; 23 par Welo (1) dans le tartrate double de fer et d'ammonium. Les moments 22, 21,5 et 20 n'ont pas été observés. La série des moments possibles de Fe''' continue jusqu'à des valeurs plus basses : ainsi Welo a

(1) Welo, *Phil. Mag.*, 1928, t. VI, p. 481.

montré que l'azotate ferrique, fondu dans son eau de cristallisation, contient du fer à 19 magnétons; cela rend vraisemblables les valeurs précédentes. La dernière colonne du tableau contient tous les moments mesurés pour les ferrites dont le paramagnétisme constant est identique à celui de F^2O^3, sauf le moment du ferrite de cadmium ferromagnétique. Ce composé possède 12 magnétons, c'est-à-dire un moment beaucoup trop élevé pour qu'on puisse le faire dériver de celui de l'atome de fer par le même calcul que les précédents. Peut-être peut-on rapprocher ce fait de ce que le ferrite de cadmium possède un réseau cristallin différent de celui des autres. L'angle des deux moments pourrait avoir une autre valeur.

Sans vouloir attacher trop d'importance à des concordances numériques imparfaites et basées sur une hypothèse de calcul très contestable, on peut estimer que le modèle indiqué plus haut explique en partie les propriétés si complexes des ferrites. Bien que peu satisfaisant à plusieurs égards, il a l'avantage de rattacher à un même mécanisme les trois propriétés dont l'expérience montre la liaison : le point de Curie, le paramagnétisme constant et la grandeur du moment. Enfin il permet de prévoir pour les ferrites un certain nombre d'états magnétiques non encore observés, par exemple :

Tableau XXXV

Moment de Fe''' (N)	Moments calculés pour le ferrite $n = N : 3\sqrt{2}$
30	7,08
29	6,84
27	6,37
26	6,14
⋮	⋮

RÉSUMÉ

Le présent travail établit les faits suivants, qui sont discutés dans les conclusions des chapitres II, III et IV.

I. Le moment des sulfates de cobalt anhydres varie avec leur mode de préparation; l'étude du réseau cristallin, au moyen des rayons X a montré que, cette variation de moment, accompagnait une variation de structure.

II. L'étude des sels de chrome m'a fourni, en général le moment 19,0 magnétons pour l'ion chromique.

Dans le cas de l'alun j'ai trouvé toute une série de moments qui font croire à des mélanges d'états différents; à la fusion de ce sel, dans son eau de cristallisation, on constate une variation de moment d'un ou un demi magnéton expérimental.

III. L'étude des ferrites conduit pour le moment de l'ion ferrique à une série de valeurs peu élevées et fractionnaires, dans les ferrites ferromagnétiques; et à des valeurs normales pour un sel de fer dans le ferrite de zinc.

Le paramagnétisme constant du sesquioxyde se conserve intégralement dans les combinaisons ferromagnétiques, diminue progressivement dans le ferrite de cadmium, à mesure que le moment augmente, et disparaît totalement dans le ferrite de zinc : donc le paramagnétisme constant, la grandeur du moment et l'existence du ferromagnétisme sont trois phénomènes liés et doivent être produits par un même mécanisme.

L'examen aux rayons X des ferrites montre que presque tous possèdent la même structure avec des paramètres très

voisins : le moment est porté par l'ion ferrique qui occupe toujours les mêmes positions dans le réseau. Les propriétés magnétiques de Fe''' dépendent donc aussi de la nature des autres atomes placés aux nœuds du réseau, voisins de ceux qui sont occupés par cet ion.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Extraction du phosphore de son minerai, le phosphate tricalcique.

VU ET APPROUVÉ :
Strasbourg, le 6 Octobre 1931.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
E. ROTHÉ.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Strasbourg, le 8 Octobre 1931.
Le Recteur de l'Académie de Strasbourg,
Pour le Recteur :
Le Vice-Président du Conseil de l'Université,
J. DUQUESNE.

LAVAL. — IMPRIMERIE BARNÉOUD.